

Angela Maria Gutierrez Contreras

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILTRO PARA
PURIFICAÇÃO DE ÁGUA A PARTIR DE CINZA DE CASCA
DE ARROZ IMPREGNADA COM NANOPARTÍCULAS DE
PRATA**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
da Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito parcial
para a obtenção do título de Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos
Renato Rambo

Coorientador: Prof. Dr.
Dachamir Hotza.

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Gutierrez Contreras, Angela Maria
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILTRO PARA PURIFICAÇÃO
DE
ÁGUA A PARTIR DE CINZA DE CASCA DE ARROZ IMPREGNADA
COM
NANOPARTICULAS DE PRATA / Angela Maria Gutierrez
Contreras
; orientador, Carlos Renato Rambo ;coorientador,
Dachamir
Hotza. - Florianópolis, SC, 2014.
78 p.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-
Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.
Inclui referências
1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Cinza de
casca
de arroz. 3. nanoprata. 4. filtros de água. I. Rambo,
Carlos Renato. II. Hotza, Dachamir. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
em
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Angela Maria Gutierrez Contreras

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILTRO PARA
PURIFICAÇÃO DE ÁGUA A PARTIR DE CINZA DE CASCA
DE ARROZ IMPREGNADA COM NANOPARTÍCULAS DE
PRATA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 10 de maio de 2014.

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira,
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof.Dr.Carlos Renato Rambo
Orientador

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Coorientador

Prof. Celso Peres Fernandes, Dr.
UFSC

Prof. Murilo Daniel de Melo Innocentini.
UNAERP

Prof. João Batista R. Neto, Dr
UFSC

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial a minha mãe Patrícia Contreras, ao meu pai Juan José Gutierrez, minha irmã Maria Claudia Gutierrez e meu tio Luís Fernando Gutierrez pelos ensinamentos, o grande apoio e por sempre acreditar em mim. Sou muito afortunada de ter vocês na minha vida.

Ao professor Carlos R. Rambo pelas contribuições em todo o processo, os ensinamentos e orientações.

Ao professor Dachamir Hotza por acreditar em mim desde o começo e me dar a oportunidade de realizar um sonho e este trabalho.

À UNAERP e especialmente aos professores Cristina Paschoalato, Murilo Innocentini e Miriam Lourenço, por todo o apoio, dedicação e ajuda. Foram pessoas incríveis que sempre estiveram dispostas a me ajudar.

A Laís Butarello, Stefânia Mello, Mariana Silva, Welton Chacon, Nilo Fortes, Renan Rocha, Mateus Brenton e Kalil Vilela da UNAERP por toda a ajuda e companhia durante os ensaios.

Aos colegas de laboratório e amigas Genevieve, Aline e Daliana pela ajuda e amizade.

À professora Cleide R. Werneck Vieira do laboratório Numical e especialmente a Marília Mioto pela disposição e a grande ajuda.

A Rafael da Rosa Couto pela ajuda incondicional, a força, paciência e pelas palavras certas no momento certo. Imensa gratidão e carinho sempre.

As minhas amigas Tatiana Pineda, Veronica Moreno, Suzane Viana, Jenifer de la Rosa e Clara Costa, esta grande experiência não teria sido tão maravilhosa sem vocês no meu caminho.

A Irani, Giovani Polak e Wanda Pavarini, pessoas maravilhosas que a vida colocou no meu caminho.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho caracterizou-se uma cinza de casca de arroz (CCA) impregnada com nanopartículas de prata para utilização em filtros de água. As características do material obtido foram comparadas com um carvão ativado comercial, vendido para filtros de água por gravidade. Foram feitas caracterizações como granulometria, área superficial, permeação ao escoamento do ar, simulação de escoamento com água, da cinza *in natura* assim como do carvão comercial. Após as impregnações, os materiais foram caracterizados mediante MEV, BET e índice de hidrofobicidade. Foi criado um sistema de filtração para testar o material em condições de operação próximas à realidade e quantificar a lixiviação de prata e a ação bactericida. Os resultados obtidos indicam que o material tem um alto potencial para utilização em filtros de água. A cinza com partículas entre 0.140-1.180 mm e impregnadas com 0.5% (w/w) de nanopartículas de prata apresentou boas características como de área superficial, coeficiente de uniformidade, permeabilidade e ação bactericida. Parâmetros como a concentração de prata na água após a filtração podem ser diminuídos com a diminuição da vazão para estarem dentro da legislação.

Palavras-chave: Cinza de casca de arroz, nanoprata, filtros de água

ABSTRACT

In this study the rice husk ash (RHA) impregnated with silver nanoparticles was characterized and the possible use in water filters was evaluated. The characteristics of the material obtained were compared to a commercial activated carbon, commonly sold for gravity water filters. Particle size, surface area, permeation of the air flow and simulation with water flow were performed for the ash as received, as well as for the commercial activated carbon. After impregnation, samples were characterized by SEM, BET and hydrophobicity. A filtration system was designed to test the material in conditions close to reality operation in order to quantify silver leaching and bactericidal action. The obtained results indicate that the material has a high potential for use in water filters. The ash particles between 140-1180 nm impregnated with 0.5% (w/w) of silver nanoparticles showed suitable values of surface area, uniformity coefficient, permeability and bactericidal action. Parameters such as silver concentration in water after filtration can be decreased with the decrease of flow to be within the regulations.

Keywords: Rice husk ash, nanosilver, water filters

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Critérios que influenciam a escolha da tecnologia para tratamento de água doméstico.....	19
Figura 2. Cinza da casca de arroz.....	24
Figura 3. Representação da atividade antimicrobiana da prata nas células bacterianas.....	28
Figura 4. Filtro por gravidade da empresa SAP Filtros. (SAP 2014)	31
Figura 5. Esquema do permeâmetro utilizado nos ensaios	35
Figura 6. Filtro para testes com o material.....	36
Figura 7. Sistema de filtração para testes.....	37
Figura 8. Ilustração de diluições de amostra coletada na saída do filtro.	41
Figura 9. Micrografias da CCA in natura aumento de 50X (A), 200X (B) e (C), 1000X (D).	43
Figura 10. Micrografias da CCA impregnada com nanopartículas de prata em diferentes ampliações: A) $\times 1000$, B) $\times 2000$, C) $\times 15000$ e D) $\times 50000$. Inserção em D: análise de EDS.....	44
Figura 11. Micrografias da CCA impregnada com nPAg, utilizada para análise de imagem.	44
Figura 12. Micrografias da CCA impregnada 1% w/w em diferentes ampliações: A) $\times 15.000$, B) $\times 50.000$	46
Figura 13. Comportamento hidrofóbico da cinza impregnada.....	48
Figura 14. Distribuição granulométrica discreta da cinza in natura e o carvão ativado comercial.....	51
Figura 15. Distribuição granulométrica acumulada da cinza in natura e o carvão ativado comercial.....	51
Figura 16. Curva de distribuição granulométrica da cinza in natura e o carvão comercial ajustadas ao modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB).	52
Figura 17. Curva de distribuição granulométrica da cinza in natura acima da peneira nº140 (ASTM) e ajuste ao modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB).....	54

Figura 18. Imagens analisadas com o software ImageJ: A) Carvão comercial, B) Cinza in natura.	55
Figura 19. Curvas de permeação ao ar para as amostras de cinzas de casca de arroz e para o carvão comercial.	56
Figura 20. Mapa de permeabilidade com localização das amostras ensaiadas.	57
Figura 21. Resultados de simulação de escoamento de água por leitos fixos contendo diferentes frações de cinzas de casca de arroz e carvão ativado comercial.	59
Figura 22. Curva de lixiviação de prata para as cinzas impreganadas e o carvão comercial.	61
Figura 23. Curva de lixiviação de prata para as CCA impregandas $Q=8,8 \text{ L/h } (\pm 0,5)$	62
Figura 24. Dados de turbidez das amostras durante a prova de lixiviação de prata.	63
Figura 25. Curva da atividade bactericida dos materiais.	64
Figura 26. Inativação microbiológica das cinzas impregnadas e o carvão comercial.	65
Figura 27. Dados de desinfecção no modelo de Chick. A) Cinza 0.25%; B) Cinza 0.5%; C) Cinza 1% e D) Carvão comercial.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tratamentos de purificação de água para uso doméstico	17
Tabela 2. Composição química da CCA da Industria e comercio de Arroz Fumacense, SC, Brasil.	25
Tabela 3. Características da suspensão de nanopartículas de prata	30
Tabela 4. Informação de peneiras para distribuição granulometrica.	32
Tabela 5. Vazões e tempos de contato avaliados durante o teste microbiológico.	40
Tabela 6. Dados das nanopartículas de prata provenientes da analise de imagem.....	45
Tabela 7. Área superficial, volume e tamanho médio de poro, das diferentes cinzas	47
Tabela 8. Valores de hidrofobicidade para os materiais	49
Tabela 9. Distribuição granulométrica da cinza de casca de arroz in natura.....	49
Tabela 10. Distribuição granulométrica do carvão ativado granular, retirado de cartucho comercial.	50
Tabela 11. Parametros do modelo Rosin-Rammler-Bennet (RRB) para a cinza in natura e o carvão comercial.	52
Tabela 12. Dados de dp_{10} , dp_{60} e coeficiente de uniformidade da cinza in natura e o carvão comercial.....	53
Tabela 13. Parametros do modelo Rosin-Rammler-Bennet (RRB), dp_{10} , dp_{60} e coeficiente de uniformidade para a cinza 140.	54
Tabela 14. Parâmetros de permeação e de porosidade obtidos nos ensaios com escoamento de ar.	57
Tabela 15. Teor de prata na CCA e o carvão comercial	60
Tabela 16. Tempo minimo de desinfecção para os materiais segundo o modelo cinetico de desinfecção de Chick.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Abreviaturas

BET	Brunauer, Emmett and Teller
CCA	Cinza de casca de arroz
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
RRB	Rosin-Rammler-Bennet
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
WHO	World Health Organization
CU	Coefficiente de Uniformidade

Símbolos

ρ	Densidade
ε	Porosidade
k_1	Coefficiente de permeabilidade Darciana
k_2	Coefficiente de permeabilidade não-Darciana
μ	Viscosidade
v_s	Velocidade superficial
W_{IC}	Fração Cumulativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	15
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	<i>15</i>
1.1.2	<i>Objetivos Específicos</i>	<i>15</i>
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Características dos tratamentos de água	16
2.2	Parâmetros para avaliar a eficiência de um filtro.....	20
2.3	Permeabilidade	23
2.4	Cinza da cascade arroz	24
2.5	Nanopartículas de prata	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Deposição das nano partículas de prata na cinza de casca de arroz	31
3.2	Caracterização do material impregnado e Do carvão comercial	31
3.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>31</i>
3.2.2	<i>Área Superficial</i>	<i>32</i>
3.2.3	<i>Hidrofobicidade</i>	<i>32</i>
3.2.4	<i>Distribuição granulométrica e análise de imagem.....</i>	<i>32</i>
3.2.5	<i>Permeação ao escoamento de ar</i>	<i>34</i>
3.2.6	<i>Simulação de escoamento com água</i>	<i>36</i>
3.3	Construção do filtro e do sistema de filtração	36
3.4	Teste de lixiviação de prata	38
3.5	Análises da atividade antimicrobiana	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	Área superficial e tamanho de poros	47
4.2	Hidrofobicidade.....	48
4.3	Distribuição granulométrica	49
4.4	Permeação ao escoamento de ar	56
4.5	Simulação de escoamento com água	59
4.6	Teste de lixiviação de prata	60
4.7	Testes microbiológicos	63
5	Conclusões	68

1 INTRODUÇÃO

Em 2009, um estudo realizado pelo Ministério da Saúde no Brasil, mostrou que mais de 40% da contração de doenças pelo consumo de água ocorre dentro das residências (Ag Solve, 2009). Além disso, a Organização Mundial da Saúde (OMS) informou em 2011 que pelo menos 2 milhões de pessoas, principalmente crianças com menos de 5 anos de idade, morrem por ano no mundo devido a doenças causadas pela água contaminada. É por isso que atualmente precisa-se de filtros e materiais capazes de eliminar os compostos e microrganismos tóxicos, causadores de doenças em populações sem acesso a água potável. A tecnologia e os materiais apropriados para solucionar o problema de cada país ou região dependem da disponibilidade e qualidade das matérias-primas e equipes aos que se tem acesso (GANVIR; KALYAN, 2011).

Pelo exposto, é importante pesquisar sobre os materiais abundantes nas regiões de interesse, que apresentem propriedades para remover contaminantes e microrganismos presentes na água. É o caso da cinza da casca de arroz (CCA), um substrato utilizado globalmente para a construção de filtros de água (GANVIR; KALYAN, 2011). No Brasil se produzem cerca de 12800 (mil) Toneladas de arroz anuais das quais 3200 (mil) Toneladas são casca de arroz, um resíduo agrícola (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2011).

Normalmente, para reduzir o volume destes resíduos, a casca de arroz é queimada, com o objetivo de tentar dar-lhe uma utilidade econômica como combustível em caldeiras de secagem do próprio arroz ou para a geração de energia elétrica, entre outros. No entanto, as diferentes alternativas de queima de casca de arroz geram outro problema que é o destino final da cinza produzida (DELLA et al., 2002). Ao ser submetida a calcinação produz uma quantidade de cinza, entre 13 e 29% da massa inicial, a qual está composta principalmente por sílica, 87-97%, e menores quantidades de sais inorgânicos (KRISHNARAO et al., 2001).

A CCA já tem sido utilizada como um meio de filtração para a eliminação de bactérias e partículas em suspensões. A CCA tem tipicamente uma estrutura porosa amorfa com uma grande área superficial e sua capacidade de retenção de água é o dobro de seu peso. Estas propriedades fazem da CCA um material adequado para um filtro.

Aproveitando as características de eficiência de filtração da CCA, purificadores de água são fabricados com uma mistura de CCA, cascalho e cimento Portland, cuja concepção proporciona um caminho tortuoso para o fluxo de água e as bactérias presentes na água podem ser aprisionadas no material (GANVIR; KALYAN, 2011). Na Índia foi desenvolvida uma patente de um filtro que contém CCA como material principal, impregnado com nanopartículas de prata (TATA SWACH, 2009). Estudos como os reportados por V. Ganvir e K. Das em 2001, utilizam a CCA com hidróxido de alumínio como meio filtrante na purificação da água para remoção de flúor da água (GANVIR; KALYAN, 2011).

Neste trabalho avaliou-se a cinza da casca de arroz impregnada com nanopartículas de partículas para a utilização em filtros de água domésticos. O material foi caracterizado e suas propriedades comparadas com as de um filtro comercial similar.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Caracterizar a cinza da casca de arroz impregnada com nanopartículas de prata e avaliar seu potencial para a utilização em filtros de água domésticos.

1.1.2 Objetivos Específicos

Este trabalho apresenta como objetivos específicos

- Caracterizar a cinza da casca de arroz mediante análises de BET, MEV, granulométrica
- Impregnar a cinza da casca de arroz com nanopartículas de prata variando a concentração de prata.
- Caracterizar o material obtido da impregnação mediante análises de BET, MEV-FEG e hidrofobicidade.
- Determinar propriedades como permeação ao escoamento de ar e simulação de escoamento com água.
- Desenvolver um sistema de filtração para medições de atividade bactericida e lixiviação de prata.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERÍSTICAS DOS TRATAMENTOS DE ÁGUA

Atualmente quatro milhões de pessoas morrem no mundo por ano devido ao consumo de água inadequada onde o 50% são crianças menores de 5 anos. Uma alta porcentagem das pessoas que não tem acesso à água potável encontra-se em países em desenvolvimento ou pertencem a áreas rurais (MWABI et al., 2011).

As pessoas que carecem de um abastecimento apropriado de água potável se veem forçadas a coletar e utilizar a água mais próxima, que na maioria das vezes é de baixa qualidade e não apta para o consumo humano. Em alguns casos a água é pré-tratada com os escassos recursos que possuem (cloração, tratamento térmico) antes de ser armazenada ou consumida. Normalmente, a água coletada possui materiais suspensos e contaminantes microbianos assim como químicos tóxicos orgânicos ou inorgânicos, difíceis de eliminar. O anterior representa um perigo para a população com recursos limitados, já que a maioria dos filtros para o devido tratamento da água são de alto custo e não representam uma prioridade na compra das famílias com baixa renda (VAN HALEM et al., 2009; MWABI, et al., 2011).

Com o propósito de que a água potável seja acessível a mais pessoas, independente da sua condição econômica, numerosos projetos e investigações sobre tratamentos de água e filtros têm sido realizados. Estudos mostram que tratamentos de água no nível doméstico e comunitário, melhoram notavelmente a qualidade física e microbiológica da água, reduzindo o risco de doenças como a diarreia (AGRAWAL; BHALWAR. 2009). A Tabela 1 mostra os principais sistemas de tratamento de água ao nível doméstico, assim como suas vantagens e desvantagens, que as vezes dependem do lugar a serem utilizadas ou, principalmente, do custo.

Tabela 1. Tratamentos de purificação de água para uso doméstico

Método	Disponibilidade e praticidade	Custo	EficiênciaMicrobiológica	Limitações
Tratamento Térmico (Ferver)	Varia	Depende do combustível	Alta	Tempo/ Re-contaminação/Perda de minerais
Exposição aos Raios solares	Alta	Baixo	Moderada	Condições climáticas/ A água não pode estar muito turbida
Radiação UV	Varia	Moderado-Alto	Alta	Manutenção regular/ Abastecimento de água encanada/Requer eletricidade
Sedimentação	Alta	Baixo	Baixa	Tempo/ Baixa eficácia
Filtração (cerâmica, filtros de membrana)	Varia	Varia	Varia	Limpeza regular do filtro/ Eficiência varia com o tamanho de poro do filtro
Coagulação e Precipitação	Moderada	Varia	Varia	Tempo/Eficiência varia/Excesso de coagulante pode dar sabor metálico
Adsorção (carvão, cinza, argila, etc)	Alta – Moderada	Varia	Varia com o adsorvente	Limpeza regular/Reposição do meio por períodos regulares
Troca iônica (Resinas com iodo)	Baixa–Moderada	Usualmente alto	Baixa- Moderada	Custo/ Manutenção e limpeza regular
Cloração	Alta – Moderada	Moderado	Alta	Eficiência baixa em água turbida
Filtração/Adsorção				

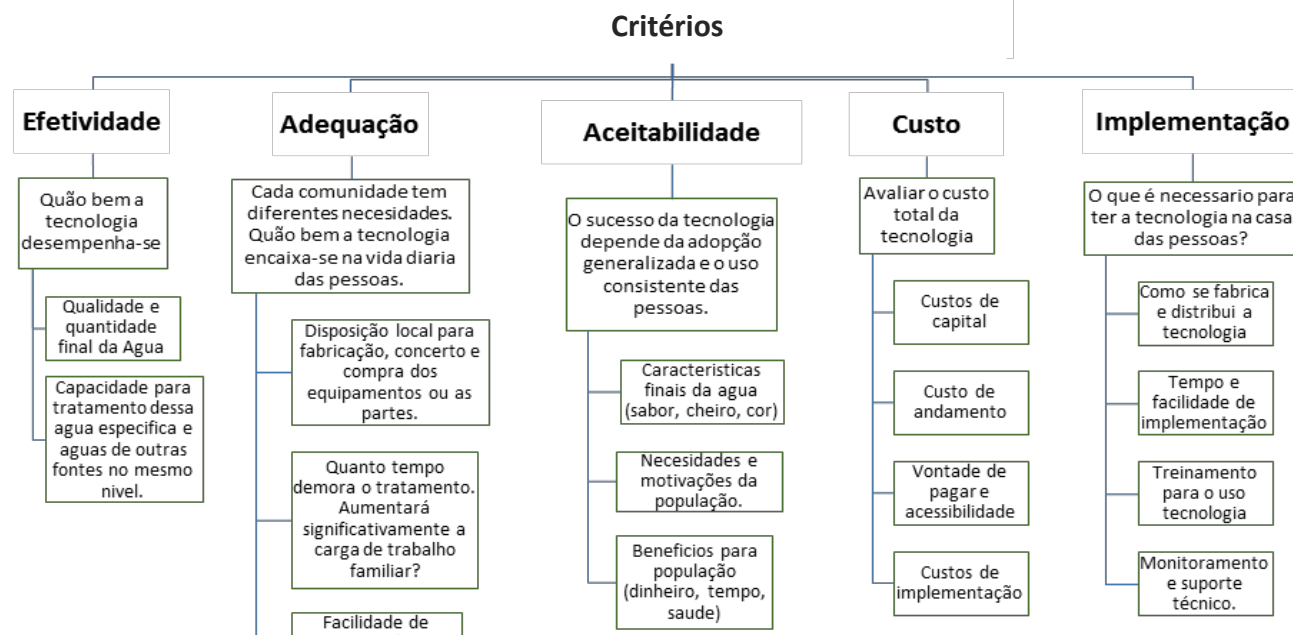
Uns dos métodos mais utilizados para a desinfecção de água nas casas é a adição de cloro, com resultado bastante efetivo para a inativação viral. O problema com esse tipo de tratamento é que estudos prévios têm reportado que, quando a água apresenta compostos orgânicos, a mistura com cloro pode produzir subprodutos nocivos com risco de câncer, além de não resultar muito efetivo em águas turbas (LIGA et al., 2011; QUANG et al., 2011; SHASHIKALA et al., 2007).

Outra metodologia amplamente usada no mundo é o tratamento térmico da água contaminada. Submeter a água a temperaturas acima de 60°C resulta ser efetivo na destruição de patógenos. A grande desvantagem desta metodologia é o custo, o que limita a população que pode ter acesso ao tratamento em lugares do mundo onde a falta de combustíveis para aquecimento e o custo são altos.

Outra opção difundida em diversos países são os filtros fabricados de cerâmica e em alguns casos impregnados com prata coloidal. Esta é uma alternativa de baixo custo com grande disponibilidade de materiais e facilidade de produção, promovida principalmente pela organização *Potters for Peace*. Se a produção e o uso são apropriados, este filtro de cerâmica impregnado com prata pode remover até 99% de microrganismos e reduzir a turbidez abaixo dos valores de referência da *World Health Organization* (WHO). As desvantagens deste tipo de filtros são as baixas velocidades de filtração, a complexidade para uma produção em massa e a fragilidade do material o que prejudica a distribuição, entre outros (DIES, 2003; MWABI et al., 2011; VAN HALEM D., 2006).

A existência da tecnologia não é um fator suficiente para a implementação desta em qualquer lugar do mundo. O adequado funcionamento, efetividade e viabilidade da tecnologia, dependem de vários fatores que vão desde o tipo de água e o lugar onde vai ser implementado, até a aceitação das pessoas. Quando se considera uma tecnologia para o tratamento de água numa comunidade, existem diferentes critérios que devem ser levados em consideração para decidir se a escolha é a mais adequada para o lugar (WHO, 2013). Os principais itens que devem ser avaliados segundo um relatório da *World Health Organization* se resumem na Figura 1.

Figura 1. Critérios que influenciam a escolha da tecnologia para tratamento de água doméstico.



2.2 PARÂMETROS PARA AVALIAR A EFICIÊNCIA DE UM FILTRO

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é a entidade responsável pela normalização técnica no Brasil. As normas são elaboradas por comissões de estudo das quais fazem parte produtores, consumidores, laboratórios e universidades entre outros. A norma ABNT 16098, foi elaborada para testar aparelhos para melhoria da qualidade da água para consumo humano (por pressão e gravidade). Esta norma contém a descrição dos métodos de ensaio para testar os aparelhos, assim como os requerimentos da qualidade da água para o consumo humano, de acordo com a legislação em vigor. O conteúdo do documento abarca tudo o que engloba dispositivos de melhoria da qualidade da água, desde o tipo de material e características físicas, a embalagem, o manual, até testes bacteriológicos, retenção de partículas, redução do cloro livre e determinação de extraíveis (alumínio, cobre, ferro, prata, etc.) (ABNT, 2012). Algumas das características de desempenho que a norma exige avaliar são:

Eficiência de retenção de partículas: A turbidez é um dos parâmetros indicadores da qualidade da água que expressa a passagem da luz através do líquido. A turbidez na água normalmente é causada por partículas de argila, sólidos de esgoto, lodo, areias, lamas orgânicas e biológicas, entre outros, e podem interferir com o tratamento da água descartando algumas metodologias. A água turba não adoce as pessoas, mas incrementa as chances de isso acontecer, devido à habilidade de vírus, parasitas e algumas bactérias de se aderir nas partículas suspensas na água (WHO, 2013). Quando se pretende usar agentes desinfetantes, a turbidez pode favorecer a proteção dos organismos patogênicos, promovendo o efeito escudo, dificultando a ação desinfetante. Na água tratada, certo grau de turbidez pode afetar sua aceitabilidade para os consumidores ou utilidade, por exemplo, na indústria (EPA, 2001; ALECAR SANTANA, 2010). Segundo a norma brasileira ABNT 16098:2012, o limite máximo para a turbidez na água deve ser de 5 NTU (unidade nefelométrica de turbidez) (ABNT, 2012).

Eficiência de redução de cloro livre: O cloro é um produto químico disponível no mercado que quando dissolvido na água, em qualidades suficientes, destrói a maioria de organismos que causam doenças. O cloro é consumido enquanto os organismos são destruídos, e é por isso que se a quantidade de cloro adicionado excede o suficiente, o cloro remanescente após o processo de desinfecção é chamado de cloro livre. O cloro livre permanece na água até ser liberado para o exterior ou ser usado para destruir uma nova contaminação. Por conseguinte grandes quantidades de cloro livre podem ser prejudiciais à saúde (WHO, 2013) A norma ABNT NBR 16098:2012 exige que o filtro remova 75% do cloro livre após o ensaio.

Eficiência bacteriológica: A água não tratada muitas vezes alberga microrganismos patogênicos devido à contaminação por esgoto sanitário, promotores de doenças como febre tifóide, cólera, hepatite, diarreia, entre outros. Estes organismos têm a capacidade de sobreviver e se reproduzir na água, assim como uma resistência elevada à desinfecção. Por isso, uma das formas mais importantes para se avaliar o desempenho de uma tecnologia é analisar sua eficiência bacteriológica (DANIEL, 2001; ALECAR SANTANA, 2010). No mercado existem diferentes filtros focados na redução de partículas suspensas e na redução de cloro livre. Produtos para tratamento doméstico de água, oferecidos por empresas como SAP filtros no Brasil, não oferecem filtros com eficiência bacteriológica, o que limita seu uso a águas pré-tratadas por uma Estação de Tratamento de Águas (ETA).

Identificar positivamente o número total de patogênicos presentes na água pode ser uma tarefa difícil, demorada, técnica e economicamente inviável. Por esse motivo é necessária a utilização de microrganismos indicadores que garantam, com alguma segurança, que a água poderá ser consumida com risco mínimo quando o microrganismo não estiver presente (DANIEL, 2001; WHO, 2013). Cada teste com o microrganismo indicador é projetado em torno de alguma propriedade característica distintiva do grupo de organismos em estudo. É o caso, por exemplo, da capacidade que tem um microrganismo de crescer aerobiamente em um meio ou de fermentar lactose. Deste modo, para garantir um alto nível de efetividade e segurança nos testes,

recomendou-se que os microrganismos indicadores tivessem as seguintes características (EPA, 2001):

- Fácil detecção e identificação.
- Mesma origem que os patógenos, ou seja, a partir do intestino humano ou animal.
- Presentes em números maiores do que os agentes patogênicos.
- Presentes quando seja provável que os agentes patogênicos estejam.
- Mostrar características de sobrevivência iguais ou melhores as dos patogênicos.
- Não devem ser patogênicos em si mesmos.

Um dos organismos que atendem a essas características tem sido os coliformes, especificamente o *Escherichia coli*, que são bactérias de origem fecal (humana e animal) (ALECAR SANTANA, 2010). A sua presença em um abastecimento de água é prova de contaminação fecal e por tanto, risco de presença de patógenos. Por outra parte, nem todos os organismos coliformes são de origem fecal. Alguns tipos possuem capacidade de crescer no solo. Por esse motivo deve ser feita uma análise de coliformes totais, a qual dá uma indicação geral do nível de contaminação microbiológica da água (EPA, 2001; DANIEL, 2001). A detecção de coliformes totais e fecais, qualitativa e quantitativamente, pode ser realizada pelo método dos tubos múltiplos, contagem em membrana filtrante e em substrato cromogênico, entre outros. Os números de coliformes são reportados como Unidades Formadoras de Colônia (UFC) ou como Coliformes Termotolerantes (CTT) (WHO, 2013). A norma brasileira ABNT NBR 16098:2012, exige que o aparelho avaliado segundo o ensaio descrito, reduza em 2

logs¹concentração inicial de UFC/ml, para ser considerado eficiente bacteriologicamente (ABNT, 2012).

2.3 PERMEABILIDADE

Em qualquer tipo de filtração é importante medir e analisar um parâmetro que reflete a interação do fluido com o meio poroso que está se utilizando (INNOCENTINI et al., 1998). A permeabilidade é a medida da capacidade de circulação de um fluido originada em um gradiente de pressão através de um material poroso, sem alterar sua estrutura interna. A permeabilidade é independente das propriedades do fluido, mas dependente das características geométricas do meio, como a porosidade, o tamanho médio dos poros e a tortuosidade (ZAMAN; JALALI, 2010; INNOCENTINI et al., 2005).

Em 1856 o cientista Henry Darcy propôs a expressão que relaciona diretamente a velocidade superficial do fluido v_s , com o gradiente de pressão $-dP/dx$, como mostrado na Equação 1.

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k} v_s \text{ Equação 1}$$

Onde μ é a viscosidade absoluta e v_s é a velocidade superficial do fluido, definida por $v_s = Q/A$, na qual Q é a vazão volumétrica e A é a área do material poroso perpendicular ao fluxo. O coeficiente k é conhecido como permeabilidade específica ou intrínseca ao meio e tem unidades de $[m^2]$ (NIELD; BEJAN, 2006; INNOCENTINI, et al., 2005).

A lei de Darcy foi desenvolvida em experimentos com fluidos a baixas velocidades quando o número de Reynolds é menor do que a unidade, com base no tamanho dos poros. Nesta equação as forças viscosas são dominantes sobre as forças de inércia (ZAMAN; JALALI, 2010). Em 1901 o cientista Forchheimer (JAMBHEKAR, 2011)

¹ O desempenho microbiológico pode ser apresentado como um “Valor de redução Log”, considerados pela comunidade científica como a melhor maneira de representar uma mudança no número de células. Os VRL são calculados utilizando a seguinte fórmula: $VRL = \log_{10} (C_{\text{não tratada}} / C_{\text{tratada}})$, onde C = concentração do patógeno na água.

descobriu que a relação entre a velocidade superficial do fluido e o gradiente de pressão não é linear a altas velocidades e desenvolveu uma equação que gera parâmetros de permeabilidade mais realistas e confiáveis (Equação 2).

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \text{Equação 2}$$

Onde μ e ρ são a viscosidade absoluta e densidade do fluido respectivamente, v_s é a velocidade superficial, k_1 é a permeabilidade Darciana e k_2 a permeabilidade não-Darciana que tem unidades de [m]. A relação de não-linearidade que esta equação descreve aumenta com a taxa de fluxo o que é devido à turbulência e aos efeitos inerciais do meio poroso (INNOCENTINI et al., 2005).

2.4 CINZA DA CASCADE ARROZ

A casca de arroz constitui aproximadamente 22-25% da massa do grão e é composto essencialmente por um alto conteúdo de sílica, assim como celulose e outros minerais. Para reduzir o volume deste resíduo a casca é incinerada devido ao seu valor calórico (Figura 2) (VLAEEt al., 2011).

Figura 2.Cinza da casca de arroz



As características físicas e químicas da cinza podem variar de acordo com o tipo de arroz, mas também de acordo com o tratamento térmico, a temperatura de queima e a estrutura de gasificação. Durante a combustão pode-se obter cinza preta ou branca com sílica amorfa ou cristalina, as quais diferem em propriedades como porosidade e

reatividade (FOO; HAMEED, 2009). A Tabela 2 apresenta os diferentes elementos presentes na CCA proveniente de uma empresa no Morro da Fumaça, SC, Brasil (PINEDA-VÁSQUEZ et al., 2014).

Tabela 2. Composição química da CCA da Industria e comercio de Arroz Fumacense, SC, Brasil.

Compostos	% (w)
SiO ₂	84,9
Al ₂ O ₃	0,06
CaO	0,55
Fe ₂ O ₃	<0,05
K ₂ O	0,78
MgO	0,32
MnO	0,15
Na ₂ O	<0,05
P ₂ O ₅	0,37
TiO ₂	<0,05
Perda ao fogo	11,6

Fonte: Pineda - Vásquez et.al., 2014

A densidade aparente de cinza de casca de arroz está entre 0,25-0,3 g/cm³ e a sua capacidade de retenção de água é o dobro do seu peso (GANVIR; KALYAN, 2011). Uma das qualidades mais importantes da cinza da casca de arroz é sua capacidade de adsorção física. A adsorção é considerada uma das melhores opções para o tratamento de água, devido a sua facilidade de operação, simplicidade de desenho e capacidade de remover/minimizar diversas substancias (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010).

Fazendo uso das propriedades da CCA, o grupo Tata Chemicals patenteou na Índia um filtro para uso doméstico. Este filtro utiliza uma mistura de CCA, brita e cimento Portland para criar uma matriz filtrante que fornece um caminho em ziguezague para a água a fluir e, deste modo, reter as bactérias presentes na água (ÍNDIA PATENTE Nº 187147, 2002).

Em 2011, um estudo realizado por Ganvir e Das mostrou bons resultados na remoção de flúor da água com um composto de CCA

revestida com hidróxido de alumínio. Os resultados do estudo mostraram que a capacidade de adsorção da cinza recoberta é de entre 9-10 mg/g (GANVIR; KALYAN, 2011).

Diversas investigações foram realizadas aproveitando a capacidade de absorção da CCA, testando diferentes substâncias a serem removidas como tintas e óleos. Em 2012 Manique et al. obtiveram ótimos resultados na remoção de impurezas do biodiesel, utilizando uma concentração de 4% (w/w) de CCA. Eles atribuíram os resultados às altas concentrações de sílica presente na cinza, assim como aos mesos e macroporos presentes nas partículas, o que incrementa a adsorção (MANIQUE et al., 2012).

2.5 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

A prata possui diferentes propriedades, como a boa condutividade elétrica, estabilidade química e catalítica, e atividade antimicrobiana, que a fazem mais interessante e aplicável em diferentes campos. No caso da prata a escala nanométrica, esta apresenta uma mudança considerável nas propriedades físicas, químicas e biológicas em comparação com os materiais a escala macro o que representa possibilidades inúmeras de aplicações em diferentes áreas da engenharia (SHARMA et al., 2009; MALISZEWSKA; SADOWSKI, 2009).

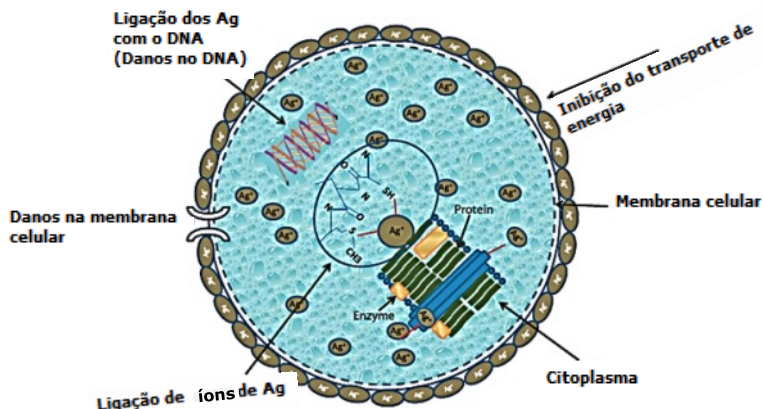
As nanopartículas de prata podem ser sintetizadas através de métodos como: redução eletroquímica, irradiação de solução, métodos eletroquímicos, fotoquímicos e bioquímicos, entre outros (MALISZEWSKA; SADOWSKI, 2009; QUANG, et al., 2011). Devido à simplicidade e eficácia, a metodologia mais utilizada para síntese de nanopartículas de prata é a redução química de sais de prata por um agente redutor como borohidreto, citrato, ascorbato, e hidrogénio elementar (SHARMA et al., 2009). A metodologia para a síntese das nanopartículas de metais, afeta as propriedades físicas e químicas tais como o tamanho e distribuição de partículas, a estabilidade química e a morfologia (WAGNER et al., 2008; SHARMA et al., 2009). Em um estudo realizado por Wagner et al. (2008) encontrou-se que a partir da reação de nitrato de prata com amoníaco gasoso, são obtidas nanopartículas de prata esféricas de aproximadamente 10 nm de diâmetro (WAGNER et al., 2008). Em outro trabalho, realizado por Qin et al. (2010), nanopartículas semi-esféricas de prata foram sintetizadas a partir da reação de ácido ascórbico e citrato, onde foi encontrado que a

variação no pH da solução podia mudar a distribuição de tamanhos final das partículas (QIN, et al., 2010).

A constante busca pela obtenção de nanopartículas de prata com tamanhos mais homogêneos ou formatos específicos está diretamente ligada às necessidades de aplicação. É o caso da ação bactericida das nanopartículas de prata, característica reconhecida há muitos anos e utilizada em diversas áreas que vão desde dispositivos de desinfecção médicos até utensílios domésticos para tratamento de água. A eficiência bactericida pode estar influenciada pelo tamanho das nanopartículas, segundo um estudo feito por Dal Lago et al. (2011) onde foram testados dois tamanhos de partícula diferentes de 8,5 nm e 11 nm. Neste estudo foi encontrado que as nanopartículas de prata de 8,5 nm possuem maior efeito bactericida que as de maior tamanho, o que leva a pensar que existe uma relação direta que tem a ver com a área superficial disponível (DAL LAGO et al., 2011). A diferença do tamanho de partícula, atualmente não se tem muita informação sobre como a forma influencia a atividade bactericida, mas resultados como os obtidos por Pal et al. dão alguns indícios de que o formato tem um papel importante. Nesse estudo mostrou-se que nanopartículas de prata triangulares apresentam um efeito bactericida mais forte do que as esféricas ou em forma de vara (PAL et al., 2007).

O mecanismo de ação exato da prata sobre os micróbios ainda hoje é objeto de estudo. Trabalhos que estudam as alterações morfológicas e estruturais encontradas nas células bacterianas dão indícios sobre os possíveis mecanismos de ação da prata metálica, íons de prata e nanopartículas de prata (Figura 3) (RAI et al., 2009).

Figura 3. Representação da atividade antimicrobiana da prata nas células bacterianas.



Fonte:Difusiontech (2014)

No caso da ação bactericida dos íons de prata, Feng et.al. (2000) analisaram a interação destas com as bactérias *E.colieS.aureuse* estudando as mudanças morfológicas apresentadas. Obtiveram como resultado evidências que indicam que íons de prata penetram no interior da célula bacteriana ocasionando uma inabilidade para replicar seu DNA, o que conduz à morte celular. Além disso, concluíram que os metais pesados ficam ligados com os grupos tiol o que desativa as proteínas (FENG, et al., 2000). No caso das nanopartículas de prata a ação se vê beneficiada com o aumento da área superficial das partículas. As nanopartículas atacam, de preferência, a cadeia respiratória e a divisão celular o que finalmente leva à morte celular. As nanopartículas liberam íons de prata nas células bacterianas, o que aumenta sua atividade bactericida (RAI, et al., 2009).

A incorporação da prata em materiais filtrantes se dá com o intuito de complementar e melhorar o processo de filtração, aumentando a eficiência na remoção de microrganismos patogênicos. Materiais cerâmicos como areia e gravilha são comumente utilizados na construção de filtros de baixo custo para populações de áreas rurais. A escolha desse material é feita principalmente pela facilidade de

aquisição, devido à abundância na natureza, e a facilidade de criar a estrutura uniforme, de poros finos, que precisa um filtro. Tais estruturas de cerâmica podem remover contaminantes da água por exclusão de tamanho através dos poros ou por adesão às paredes dos mesmos. Normalmente qualquer microrganismo ou partícula contaminante com um tamanho maior que 1 μm pode ser removido nesse processo (NAGARAJAN; JAIPRAKASHNARAIN, 2009). Mas muitas vezes os poros não são suficientes para remover todos os contaminantes presentes na água e é por isso que é necessário adicionar um material que ajude no processo de filtração, eliminando, por exemplo, bactérias e vírus. Desta forma, a incorporação de prata e outros metais de diversos tamanhos aos materiais filtrantes, vem sendo de grande interesse, uma vez demonstrado um efeito danoso contra as bactérias, mesmo em quantidades pequenas (LARIMER et al., 2010; KIM; VAN DER BRUGGEN, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A cinza da casca de arroz (CCA) utilizada para este trabalho foi fornecida pela “Indústria de Processamento Arroz Soltinho”, localizada no município de São José, SC. As cinzas foram manipuladas nas condições em que se encontram logo após o processo industrial de separação dos grãos de arroz.

A suspensão de nanopartículas de prata utilizada foi um aditivo antimicrobiano de alto desempenho para fibras têxteis (NpAg_925) fornecido pela empresa TNSLtda, Florianópolis, SC. As características da suspensão de nanopartículas são descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Características da suspensão de nanopartículas de prata

Características	Propriedades
Aparência	Líquido marrom amarelado
Caráter Iônico	Não iônico
Solubilidade	Solúvel em água
Densidade (25°C)	Aproximadamente 1,0 g/cm ³
pH	7,0 - 8,0
Conteúdo Sólido	Aproximadamente 1000 ppm
Estabilidade	Instável sob exposição prolongada à luz
Tamanho médio	5,0 – 15,0 nm

Fonte: TNS (2013)

Com o intuito de avaliar o comportamento da CCA em um filtro de água comercial e comparar as características do material com as do carvão ativado comercial foi adquirido um filtro de água que opera por gravidade da empresa SAP Filtros (Figura 4). O sistema de filtração utilizado apresenta três etapas com diferentes materiais: filtro sintético, com polímero sintetizado para retenção de partículas médias, carvão ativado com nitrato de prata para redução de cloro e sabores, e camada de polímero sintetizado para retenção de micropartículas.

Figura 4. Filtro por gravidade da empresa SAP Filtros.



Retirado de SAP 2014

3.1 DEPOSIÇÃO DAS NANO PARTICULAS DE PRATA NA CINZA DE CASCA DE ARROZ

A CCA foi pesada em béqueres de 2000 ml e imersa em suspensão de nanopartículas de prata. Foram utilizadas três proporções diferentes entre o material sólido e o líquido com o intuito de obter compostos com diferentes concentrações de 0,25%, 0.5% e 1% (w/w). A mistura foi submetida à agitação manual por 5 minutos para garantir a homogeneização e favorecer a deposição. Posteriormente, foi levada para o forno a 80°C por 24 horas para secagem.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL IMPREGNADO E DO CARVÃO COMERCIAL

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para visualizar as nano partículas de prata depositadas na superfície, assim como a microestrutura da CCA, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM-

6390LV). Foram dispostas sobre uma dupla fita de carbono e metalizadas com uma fina camada de ouro.

3.2.2 Área Superficial

A área superficial, o volume total e o raio médio dos poros das amostras foram obtidos com um analisador de área superficial e porosidade (Quantachrome NOVA 1200e) mediante isotermas de adsorção-desorção de N_2 a 77,3 K. Antes de serem realizadas as medições, as amostras foram secas e desgaseificadas sob vácuo a 200°C durante 3 horas. Os valores de área superficial foram calculados através da metodologia de Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando isotermas de adsorção com uma pressão relativa (p/p_0) que variou entre 0,05-0,35.

3.2.3 Hidrofobicidade

Uma estimativa do grau de hidrofobicidade do material foi obtida de acordo com a metodologia descrita por Ribeiro et al. (2003), avaliando a separação dos materiais entre as fases aquosa e de hexano. Neste experimento, uma amostra de aproximadamente 1,0 g foi disposta em um funil de separação com 20 ml de água e agitação constante. Em seguida, foram adicionados 30 ml de hexano, continuando com a agitação por mais 3 minutos. A mistura foi deixada em repouso por 5 minutos, o tempo necessário para a separação das fases. A quantidade de material transferida para a fase orgânica ou aquosa foi determinada por filtração, secagem e pesagem, subsequentemente. Os resultados foram expressos em termos de proporção do material transferido à fase orgânica (RIBEIRO et al., 2003).

3.2.4 Distribuição granulométrica e análise de imagem

As amostras de CCA *in natura* e o carvão ativado foram submetidos a ensaios de classificação granulométrica por peneiramento. As peneiras utilizadas para cada tipo de amostra se encontram na Tabela 4.

Tabela 4. Informação de peneiras para distribuição granulométrica.

Cinza de casca de arroz		Carvão Comercial	
ASTM (n°)	Abertura (mm)	ASTM (n°)	Abertura (mm)
16	1,180	18	1,00
20	0,850	20	0,850
30	0,600	30	0,600
40	0,425	35	0,500
80	0,180	50	0,300
140	0,106	80	0,180

Com os dados obtidos foram feitas curvas de distribuição granulométrica discreta e acumulada. As curvas de distribuição granulométrica acumulada foram ajustadas segundo o modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB), um modelo caracterizado por possuir dois parâmetros ajustáveis (PORTES, 2010), que é uma função que relaciona diretamente o diâmetro dp_i da partícula com a fração em massa de partículas com diâmetros menores que dp^* , conforme mostra a Equação 3.

$$W_{IC} = 1 - \exp\left(-\frac{dp_i}{dp^*}\right)^n \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

n e dp^* são os parâmetros do modelo.

W_{IC} = Fração cumulativa

dp_i = Diâmetro da partícula

Com a equação de ajuste foram calculados os diâmetros efetivos dp_{10} e dp_{60} , que relacionam o diâmetro correspondente a passagem de 10% e 60% do material peneirado, respectivamente. Finalmente foi calculado o coeficiente de uniformidade para cada tipo de amostra como mostrado na Equação 4.

$$CU = \frac{dp_{60}}{dp_{10}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde,

dp_{60} , Diâmetro das peneiras que permitem passar 60% do material (mm)

dp₁₀, Diâmetro das peneiras que permitem passar 10% do material (mm)

Para determinar o diâmetro médio e esfericidade das partículas foi utilizado o *software* livreImage J seguindo os seguintes passos:

- Foram digitalizados em posição de repouso natural e com uma régua como escala, aproximadamente 2 g de material espalhado sobre uma folha de papel sulfite.
- As imagens foram analisadas com o programa determinando uma escala conhecida e manipulando as propriedades da imagem para definir individualmente as partículas.
- Com o programa foram medidos parâmetros como o perímetro, circularidade, descrições de forma, diâmetro de Feret e área.

3.2.5 Permeação ao escoamento de ar

Os ensaios de permeabilidade ao ar das amostras de CCA e de carvão ativado, foram realizadas no Laboratório de Operações Unitárias/UNAERP, Ribeirão Preto- SP. Os ensaios foram realizados pelo método de escoamento em regime estacionário, no qual pelo menos dez conjuntos de valores de pressão do ar na entrada da amostra (P_e), pressão do ar na saída da amostra (P_s) e de velocidade superficial do ar (v_s) foram coletados. A equação de Forchheimer para fluidos compressíveis (Equação 2) foi utilizada para ajuste das constantes de permeabilidade (k_1 e k_2) pelo método dos mínimos quadrados. A Equação 5 mostra a diferença de pressão calculada para fluidos compressíveis.

$$\Delta P = \frac{P_e^2 - P_s^2}{2P_s} \text{Equação 5}$$

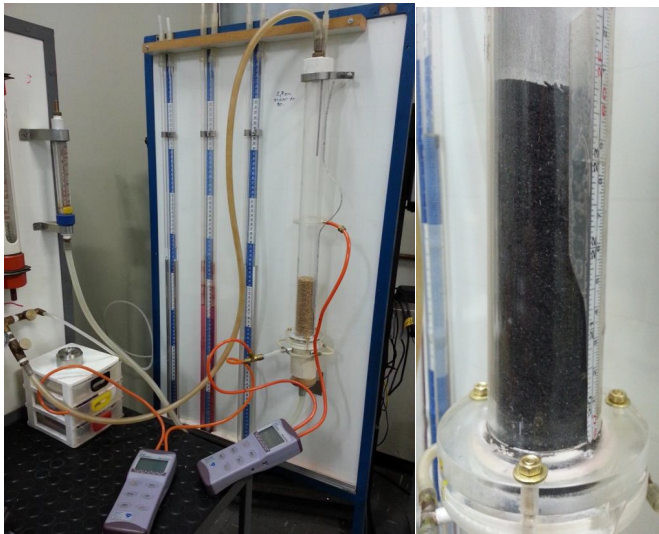
Inicialmente a amostra foi seca em estufa a 100°C para remoção de umidade e armazenada em câmara seca com adição de sílica gel. Para o ensaio, uma massa amostra foi colocada no interior da coluna de acrílico, sendo vibrada levemente para permitir homogeneização do leito cilíndrico. O diâmetro útil de escoamento no ensaio é de 3,4 cm, correspondente a uma área de escoamento de 9,08 cm². O ar proveniente de um compressor e previamente seco em um cilindro de sílica-gel foi forçado a passar através da amostra em escoamento descendente. A vazão volumétrica resultante foi controlada por válvula e medida em um

rotômetro, após a passagem pela amostra. A queda de pressão do ar foi medida por um micromanômetro digital com tomadas antes e depois da amostra. Para cada vazão fixada, realizou-se a leitura da queda de pressão resultante. Foram coletados pares de dados de vazão e pressão. A vazão (Q) foi convertida para velocidade superficial do ar (v_s) por divisão pela área de escoamento (A) ($v_s = Q/A$).

Os dados de vazão e queda de pressão são tratados segundo a equação de Forchheimer (Equação 2) para fluidos compressíveis.

Os ensaios de permeação foram realizados com as amostras de cinzas previamente classificadas por peneiramento nas aberturas: 150 a 250 μm , 250 a 500 μm , 500 a 850 μm , 850 a 1180 μm , 140 a 1180 μm , *in natura* e também com o carvão ativado do filtro comercial. Os detalhes do equipamento usado nos ensaios são mostrados na Figura 5.

Figura 5. Esquema do permeâmetro utilizado nos ensaios



A $\rho_{\text{aparente leito}}$ e ϵ_{total} foram calculados com as equações:

$$\rho_{\text{aparente leito}} = \frac{M_{\text{solido}}}{V_{\text{coluna}}} \quad \text{Equação 6}$$

$$\varepsilon_{Total} = 1 - \frac{\rho_{leito}}{\rho_{solido}} \text{Equação 7}$$

3.2.6 Simulação de escoamento com água

A partir do conhecimento dos coeficientes de permeabilidade da equação de Forchheimer, k_1 e k_2 , é possível prever o escoamento de outros fluidos através de cada um dos materiais analisados. Assim, como o interesse é a filtração de água, realizou-se uma simulação de escoamento de água em temperatura ambiente através de leitos granulares de cinzas de casca de arroz e de carvão ativado. As dimensões do leito de filtração hipotético foram diâmetro de $D = 5$ cm e comprimento $L = 10$ cm. Os dados de k_1 , k_2 , ρ_{leito} obtidos nos testes de permeação ao escoamento no ar foram utilizados na Equação 4, bem como as propriedades físicas da água em temperatura ambiente ($\rho = 996,8$ kg/m³ e $\mu = 8,78 \times 10^{-4}$ Pa.s). Nas simulações, considerou-se uma queda de pressão através do leito constante de $\Delta P = 10000$ Pa, equivalente a 0,1 bar de pressão. Os parâmetros obtidos foram a vazão de água resultante por cada filtro, a massa de partículas necessária para preencher o filtro e a densidade aparente de cada filtro.

3.3 CONSTRUÇÃO DO FILTRO E DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO

Para realizar os testes de lixiviação de prata e atividade antimicrobiana em condições de operação mais aproximadas com a realidade foi construído um filtro com o material impregnando. O filtro é composto por um tubo de 2,2cm de diâmetro interno e comprimento de 20 cm, sendo que nas extremidades encontra-se acoplado mangueiras para entrada e saída da água. Internamente o filtro possui duas telas em cada extremo com diferentes aberturas, para impedir a passagem do material, assim como um tampão de algodão para reter partículas menores. Figura 6.

Figura 6. Filtro para testes com o material



Para a realização dos testes foi montado um sistema de filtração mostrado na Figura 7, composto por:

- Tanque com capacidade para 20 L (A).
- Bomba de pulso, marca ProMinent Brasil Ltda, de 23 W com capacidade máxima de 23 l/h de vazão (B).
- Filtro descrito anteriormente (C).
- Mangueiras de entrada e saída do tanque, a bomba e o filtro (D).

Figura 7. Sistema de filtração para testes



3.4 TESTE DE LIXIVIAÇÃO DE PRATA

Os testes de lixiviação de prata foram realizados no Laboratório de Recursos Hídricos/UNAERP, Ribeirão Preto – SP, e foram planejados com o intuito de submeter o material a condições reais de operação e avaliar a perda de prata ao contato com a água. O teste foi feito com cada uma das cinzas com diferente concentração de prata obtidas, assim como o carvão ativado comercial. Foi utilizado o sistema de filtração descrito previamente (Figura 7), onde o tanque foi ininterruptamente abastecido por água da torneira acoplada a uma mangueira com uma vazão constante. O teste foi realizado por um total de 18 horas, onde foram retiradas alíquotas de água na saída do filtro durante as quatro primeiras horas de filtração, assim como nas últimas 3 horas. A vazão de água na entrada do filtro foi um parâmetro fixo e foi monitorada na saída no decorrer do experimento.

A quantificação de prata nas amostras coletadas foi feita por um espectrofotômetro de Absorção Atômica em Espectrofotômetro AAnalyst700 com queimador de acetileno, marca Perkin-Elmer Instruments. Previamente à realização das análises, o equipamento foi calibrado com soluções padrão de 1, 2, 3, 4 e 5mg/l. Para cada

amostra foram realizadas duas análises e em cada análise duas leituras, sendo realizada a limpeza da mangueira capilar entre as leituras.

Além da quantificação da prata, foi medida a turbidez da água mediante um turbidímetro marca HACH, modelo 2100P, para cada uma das amostras coletadas.

3.5 ANÁLISES DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

As análises microbiológicas foram realizadas no Núcleo de Microbiologia de Alimentos – NUMICAL/ UFSC, Florianópolis-SC. O sistema utilizado para a avaliação da atividade antimicrobiana foi o mesmo utilizado para os testes de lixiviação de prata descrito anteriormente (Figura 7). Neste caso foi realizada uma modificação do tanque, que foi trocado por um balão de vidro de 5000 ml devido à facilidade de se autoclavar.

Os meios de cultura utilizados foram preparados acrescentando água em uma base de pó desidratada e posteriormente esterilizados a 121°C por 15 minutos. Os meios de cultura utilizados e sua forma de utilização foram:

- Peptona bacteriológica 0,1% (Himedia®) com Tween 80 7% – A preparação foi baseada na *Japanese Industrial Standard Test for antimicrobial and efficacy* (JIS, 2000). Este meio é utilizado como diluente e para inibir a ação da prata durante o período de incubação das placas de cultivo. Com este meio de cultura são realizadas as diluições decimais das alíquotas de água que passaram pelo filtro com NPAG.
- PEP (Himedia®) – Este meio foi utilizado para realizar a diluição das amostras coletadas na saída do filtro. Plate Count Agar - PCA (Himedia®) – Foi o meio de cultura utilizado para o crescimento das amostras. O ágar foi distribuído em placas de petridescartáveis e estéreis. A semeadura foi realizada em profundidade, em duplicata e a média dos resultados foi utilizada.

O inóculo foi preparado mediante suspensão direta em solução salina 0,85% m/v, das colônias de *Escherichia coli* (ATCC 25922) após 18h a 24h de incubação para se obter uma concentração final de células de *E. coli* a 10^5 UFC/ml na água que será tratada com o filtro contendo NPAg. A água destilada foi previamente esterilizada em autoclave a 121°C por 20 minutos, para então ser contaminada com as bactérias. Desta forma, garante-se que na água somente a bactéria *E. coli* está presente.

A água contaminada foi bombeada a través do filtro que conteve cada um dos materiais (cinza *in natura*, cinza impregnada e carvão comercial) e foram coletadas amostras na saída do filtro para posterior análise. A água contaminada foi bombeada ao filtro com quatro vazões diferentes, mudando o tempo de contato o qual foi calculado mediante a equação:

$$t_{\text{filtração}} = \frac{V_{\text{livre}}}{Q} \text{Equação 8}$$

Onde,

$$V_{\text{livre}} = \varepsilon \cdot V_{\text{filtro}}$$

Q= vazão de água que entra ao filtro

As vazões foram medidas à saída do filtro e os tempos de contato foram testados do menor ao maior como se mostra na Tabela 5. As vazões foram medidas na saída do filtro. Cada material foi testado em duplicata.

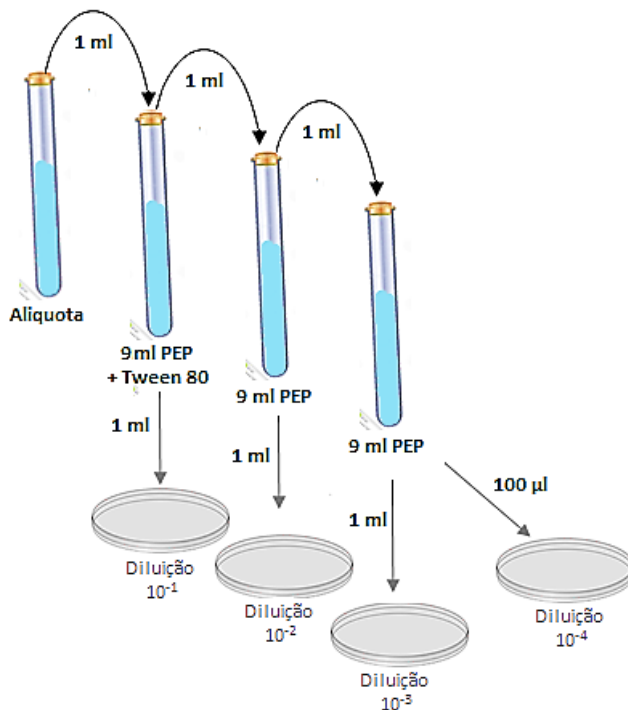
Tabela 5. Vazões e tempos de contato avaliados durante o teste microbiológico.

Q (L/h) *	Tempo de contato(min)
0,35	8
0,76	4
1,10	2,5
1,50	1,5

* As vazões podem mudar de uma replica para outra devido à falta de precisão para replicar o valor na bomba.

Após a coleta de amostra na saída do filtro, foram realizadas diluições nos meios de cultura, como previamente descrito, com posterior plaqueamento em ágar padrão para contagem (platecountagar – PCA), como mostrado na Figura 8.

Figura 8. Ilustração de diluições de amostra coletada na saída do filtro.



Uma amostra da água recém contaminada com a cepa de *E. coli* a 10^5 foi coletada e procedeu-se o plaqueamento em ágar PCA para verificar a concentração do inoculo e garantir a concentração inicial para a posterior avaliação na redução microbiana.

As placas de petri foram incubadas numa estufa a $36^\circ\text{C}(\pm 1)$ durante 48h. Posteriormente foram contadas as colônias presentes e o

resultado foi expresso em UFC/mL. A porcentagem de redução dos micro-organismos foi calculada através da Equação 9.

$$\text{Redução \%} \left(\frac{\text{UFC}}{\text{ml}} \right) = \frac{B-A}{B} \times 100 \text{ Equação 9}$$

Onde:

A= UFC/ml (ou log da densidade de bactérias) da amostra coletada na saída do filtro.

B= UFC/ml (ou log da densidade de bactérias) no tempo inicial, prévio a passagem pelo filtro.

Lei de Chick

Os dados obtidos nos testes microbiológicos foram ajustados ao modelo cinético de desinfecção de primeira ordem proposto por Chick (Equação 10).

$$-\frac{dN}{dt} = k \times N \text{ Equação 10}$$

Onde N é o número de microrganismos e k a constante cinética de primeira ordem (s^{-1} , m^{-1} , h^{-1}). Ao integrar-se a Equação 8, para os limites ($t = 0$, $N = N_0$) e (t , N), resulta a seguinte equação (Equação 11).

$$\ln \frac{N_0}{N} = k \times t \text{ Equação 11}$$

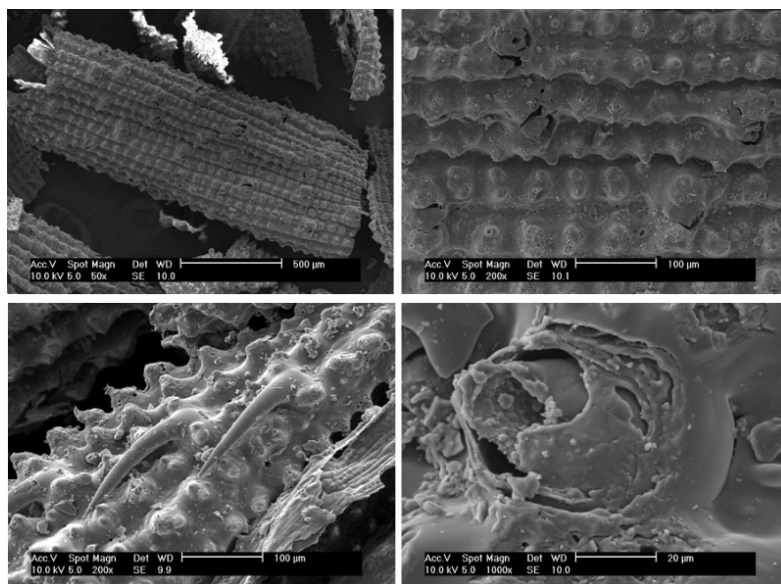
O conjunto de dados obtidos nos testes microbiológicos para cada material foram plotados e correlacionados mediante uma equação de primeiro ordem.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 9 mostra micrografias de MEV da CCA *in natura* com diferentes aumentos. A superfície apresenta-se irregular, com protuberâncias de formatos distintos. A análise EDS de um ponto da

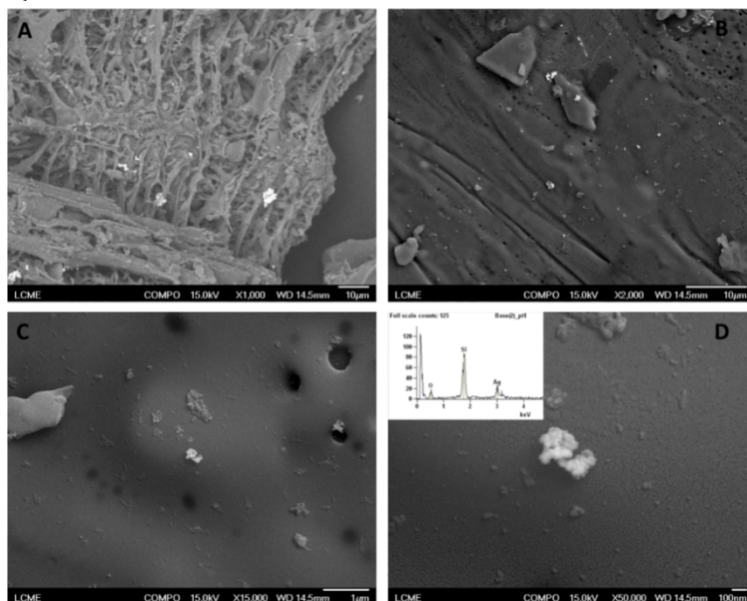
partícula mostra o silício como componente principal, seguido pelo oxigênio e o carbono. O silício está presente em grande concentração como sílica, principalmente nas protuberâncias e na parede externa da casca. As micrografias são consistentes com relatos de outros autores em estudos anteriores sobre a morfologia do RHA obtida em condições semelhantes (SIQUEIRA et al., 2009; MARTINEZ ANGEL et al., 2009).

Figura 9. Micrografias da CCA *in natura* aumento de 50X (A), 200X (B) e (C), 1000X (D).



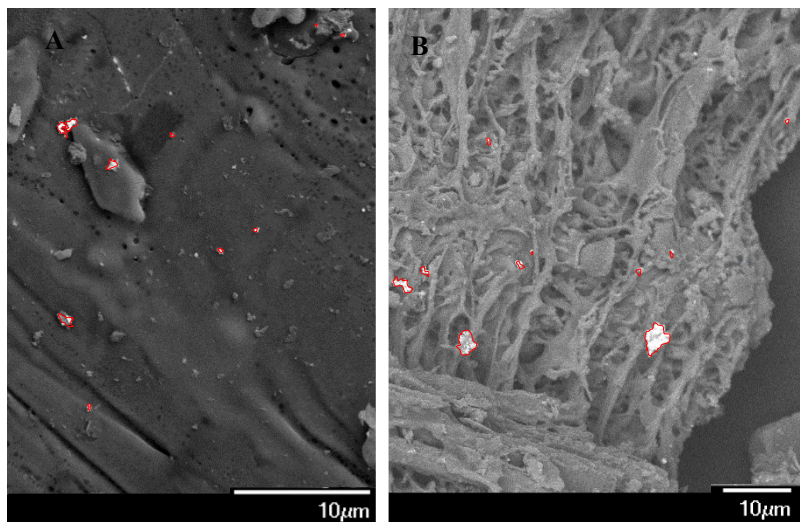
A Figura 10 mostra as micrografias da CCA impregnada com nanopartículas de prata (1% w/w). As imagens revelam uma estrutura porosa com poros de diferentes tamanhos, derivada dos compostos orgânicos presentes na casca de arroz. A análise EDS obtida de uma partícula de prata é mostrada na Figura 10D. O espectro apresenta um forte sinal de silício e oxigênio, e a presença da prata, o que confirma a deposição das nanopartículas na superfície.

Figura 10. Micrografias da CCA impregnada com nanopartículas de prata em diferentes ampliações: A) $\times 1000$, B) $\times 2000$, C) $\times 15000$ e D) $\times 50000$. Inserção em D: análise de EDS.



Nas micrografias evidenciou-se a presença de nanopartículas de prata de diferentes tamanhos e aglomerações. Com o intuito de caracterizar as aglomerações as micrografias foram analisadas com o *software* ImageJ. A Figura 11 mostra as micrografias analisadas, assim como as partículas selecionadas para a análise.

Figura 11. Micrografias da CCA impregnada com nPAg, utilizada para análise de imagem.



A Tabela 6 mostra os valores de área, perímetro e o diâmetro de Feret das partículas obtidos. O diâmetro de Feret foi escolhido como parâmetro para a comparação das nanopartículas e suas aglomerações devido à forma irregular que apresentam. Esta medida representa a distância entre duas linhas paralelas que são tangenciais ao contorno da projeção da partícula (CILAS, 2014).

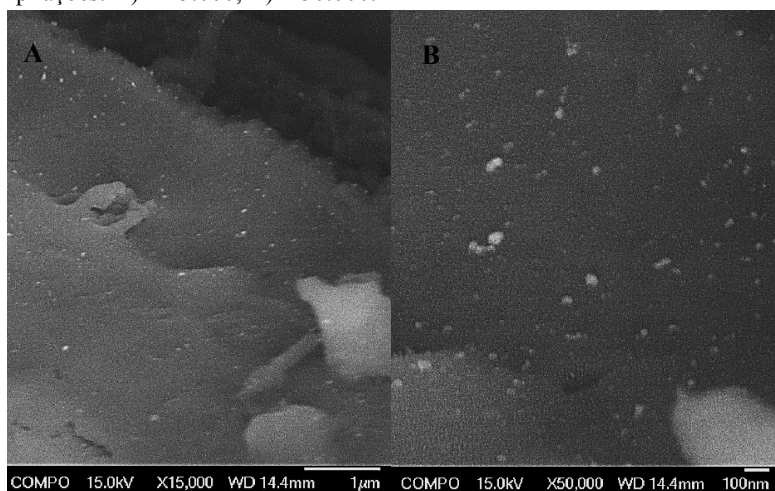
Tabela 6. Dados das nanopartículas de prata provenientes da análise de imagem

Imagem A				Imagem B			
Ponto	Área (μm^2)	Perímetro (μm)	$D_{\text{Feret}}(\mu\text{m})$	Ponto	Área (μm^2)	Perímetro (μm)	$D_{\text{Feret}}(\mu\text{m})$
1	0,05	1,03	0,41	1	18,78	19,32	6,84
2	0,04	0,91	0,34	2	0,97	3,90	1,49
3	0,13	1,34	0,49	3	0,47	2,83	1,09
4	0,83	4,08	1,49	4	1,48	4,95	1,89
5	0,75	4,66	1,57	5	0,26	2,08	0,89
6	0,65	6,04	1,73	6	11,99	14,58	4,99
7	0,34	2,90	1,04	7	5,11	12,78	4,22
8	0,17	1,86	0,69	8	1,99	6,96	2,33
9	0,20	2,07	0,74	9	0,33	2,11	0,79
10	0,16	1,52	0,57	10	0,89	3,32	1,16

Os resultados mostram que existem aglomerações de nanopartículas da ordem de micrômetros. Segundo o reportado pela

empresa TNS, o diâmetro das nanopartículas de prata encontra-se entre 5-15 nm. O diâmetro de Feret da partícula de menor área analisada é 22,6 vezes maior que o reportado pela empresa, o que confirma uma aglomeração significativa de partículas. A Figura 12 mostra, em maior ampliação, a CCA impregnada, que comprova a presença de nanopartículas de prata com tamanhos nanométricos.

Figura 12. Micrografias da CCA impregnada 1% w/w em diferentes ampliações: A) $\times 15.000$, B) $\times 50.000$.



Em comparação com as partículas de tamanho maior, as nanopartículas metálicas têm um forte potencial para se aglomerarem (LANKOFF et al., 2012). A presença de aglomerações de nanopartículas de prata é algo indesejado já que isso diminui a área superficial das partículas o que diminui a capacidade bactericida das mesmas (DAL LAGO et al., 2011; Li Q et al., 2008). Além disso, a aglomeração é um indicador de problemas para a deposição uniforme das nanopartículas, o que representa uma desvantagem para a metodologia de deposição utilizada.

4.1 ÁREA SUPERFICIAL

A Tabela 7 apresenta os dados de área superficial das diferentes cinzas (*in natura* e impregnadas) e o carvão ativado comercial, calculado pelo método BET.

Tabela 7. Área superficial das diferentes cinzas

Material	Área superficial m ² /g
Cinza 850	46,3
Carvão 500	16,2
Cinza 150	7,47
Cinza 250	7,2
Cinza <i>in natura</i>	48,304
Carvão comercial	419,7
Cinza 1%	260,9
Cinza 0,5%	241,6
Cinza 0.25%	76,83

As cinzas não impregnadas apresentam valores próximos de área superficial, entre 7,25 e 48,30 m²/g, o que coincide com valores reportados na literatura (KIM et al., 2008; FOO; HAMEED, 2009; SRIVASTAVA et al., 2006). A proximidade dos valores se deve ao fato de que as cinzas foram submetidas ao mesmo tratamento térmico, o que influencia na sua estrutura final. Estudos reportam que a área superficial e o volume de poros dependem da temperatura de pirólise da casca de arroz (KIM et al., 2008; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Os resultados mostram que os dados de volume de poro estão diretamente relacionados com a área superficial. Neste caso, quanto menor a área superficial, menor o volume de poros.

O aumento na área superficial das cinzas após a impregnação com prata é significativo pode ser o resultado da incorporação das nanopartículas, as quais possuem uma alta área superficial, o que eleva a área disponível de todo o material. Com uma concentração de prata no

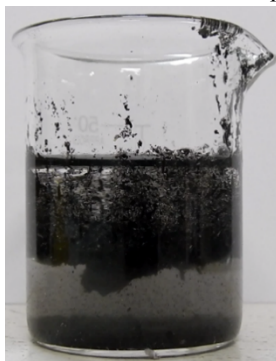
material de 1% (w/w) a área superficial da cinza aumenta aproximadamente 5,5 vezes. De acordo com os resultados o aumento na área superficial está diretamente relacionado com a concentração de prata depositada; quando maior é a quantidade de nanopartículas presentes na cinza, maior a área superficial.

O carvão comercial foi o material de maior área superficial e volume de poros. Sua área superficial foi de $420 \text{ m}^2/\text{g}$, e mesmo sendo um valor baixo para um carvão ativado, se encontra dentro dos valores reportados na literatura (entre $400\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$). Carvões ativados para uso comercial passam por tratamentos físicos e químicos de ativação para aumentar sua área superficial e serem mais apropriadas para diferentes aplicações, como filtros de água. Os carvões ativados a partir de casca de arroz, obtidos mediante ativação física, apresentam baixos valores de área superficial, devido a seu alto teor de sílica (CHEN et al., 2011). Existem estudos que utilizam diferentes resíduos agrícolas para a obtenção de carvões ativados mediante processos químicos e físicos, com áreas superficiais de $250 \text{ a } 3014 \text{ m}^2/\text{g}$ (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; CHEN et al., 2011).

4.2 HIDROFOBICIDADE

Durante os testes foi percebido que a cinza após a impregnação com prata, apresentava um comportamento hidrofóbico. Visualmente foi observada uma clara separação entre fases CCA-água (Figura 13).

Figura 13 – Comportamento hidrofóbico da cinza impregnada



A Tabela 8 mostra os resultados dos testes de hidrofobicidade de todos os materiais. Os resultados mostram que a cinza impregnada com prata apresenta uma alta porcentagem de hidrofobicidade. À medida que aumenta a quantidade de prata depositada, o material apresenta uma hidrofobicidade maior, mostrando uma relação direta.

Tabela 8. Valores de hidrofobicidade para os materiais

Material	% Hidrofobicidade	Desvio P
Cinza 0,25%	89,20	1,98
Cinza 0,5 %	93,56	1,09
Cinza 1%	98,80	1,28
Cinzain <i>natura</i>	0,04	0,01
Carvão comercial	66,06	0,81

A hidrofobicidade representa uma desvantagem para o material, visto que esse tipo de material não é recomendado para filtração de água. Por outra parte, apresenta uma possível aplicação em filtragem de soluções orgânicas e gases. Materiais hidrofóbicos podem ter aplicabilidade em adsorção de solventes orgânicos presentes na água, óleo em emulsão ou dispersos, filtros de ar, entre outros (WANGA et al., 2012).

4.3 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Foram realizadas classificações granulométricas por peneiramento com a amostra das cinzas *in natura* e com a amostra de carvão ativado retirado de elemento filtrante comercial. As distribuições obtidas são mostradas nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9. Distribuição granulométrica da cinza de casca de arroz *in natura*.

Peneira ASTM (n°)	Abertura da peneira (mm)	Diâmetro médio, d_{pi} (mm)	Massa coletada na peneira (g)	Fração mássica, W_i (-)	Fração mássica acumulada retida (-)	Fração mássica acumulada passante(+)
16	1,180	1,180	0,035	0,002	0,002	0,998
20	0,850	1,015	0,156	0,010	0,012	0,988
30	0,600	0,725	1,689	0,106	0,118	0,882
40	0,425	0,513	3,576	0,224	0,342	0,658
80	0,180	0,303	7,598	0,476	0,818	0,182
140	0,106	0,143	1,652	0,103	0,921	0,079
Fundo	0,000	0,053	1,262	0,079	1,000	0,000
Diametro médio de Sauter (d_{vs})= 0,228 mm						

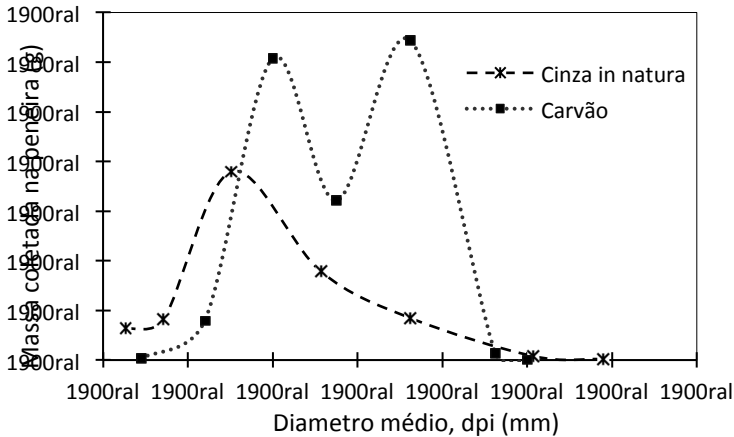
Tabela 10. Distribuição granulométrica do carvão ativado granular, retirado de cartucho comercial.

Peneira ASTM (n°)	Abertura da peneira (mm)	Diâmetro médio, d_{pi} (mm)	Massa coletada na peneira (g)	Fração mássica, W_i (-)	Fração mássica acumulada retida (-)	Fração mássica acumulada passante(+)
18	1,000	1,000	0,002	0,000	0,000	1,000
20	0,850	0,925	0,273	0,008	0,008	0,992
30	0,600	0,725	12,869	0,385	0,394	0,606
35	0,500	0,550	6,422	0,192	0,586	0,414
50	0,300	0,400	12,159	0,364	0,950	0,050
80	0,180	0,240	1,591	0,048	0,998	0,002
Fundo	0,000	0,090	0,072	0,002	1,000	0,000
Diametro médio de Sauter (d_{vs})= 0,494 mm						

As curvas de distribuição granulométrica discreta das cinzas *in natura* e do carvão ativado são mostradas na Figura 14. Os resultados mostram que os dois materiais apresentam uma distribuição granulométrica assimétrica. A cinza *in natura* apresenta uma distribuição monomodal, com uma assimetria à esquerda e retenção maior de cinza na peneira nº 80, com abertura de 0,180 mm. O carvão comercial apresenta uma distribuição bimodal com picos nas peneiras nº 80 e 50, com aberturas de 0,600mm e 0.300 mm, respectivamente. O carvão comercial apresenta uma distribuição de tamanhos de partícula mais estreita, com 94,2% das partículas de diâmetro médio entre 0,400 e

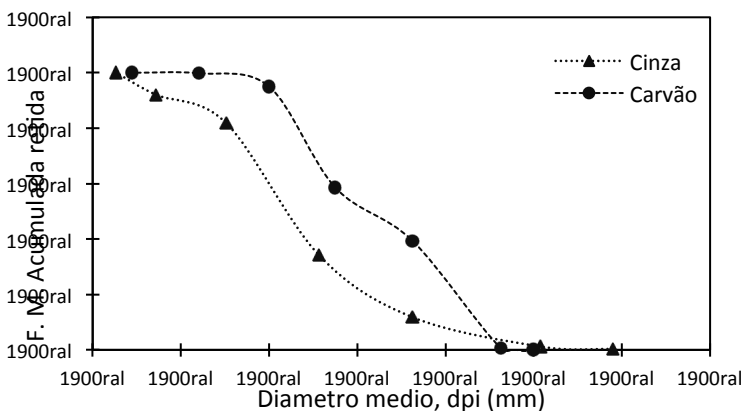
0,725 mm. Para a cinza *in natura*, a distribuição granulométrica é mais ampla, com um pico onde se concentra o 47,6% das partículas.

Figura 14. Distribuição granulométrica discreta da cinza *in natura* e o carvão ativado comercial.



As curvas de distribuição granulométrica acumulada das cinzas *in natura* e do carvão ativado são mostradas na Figura 15.

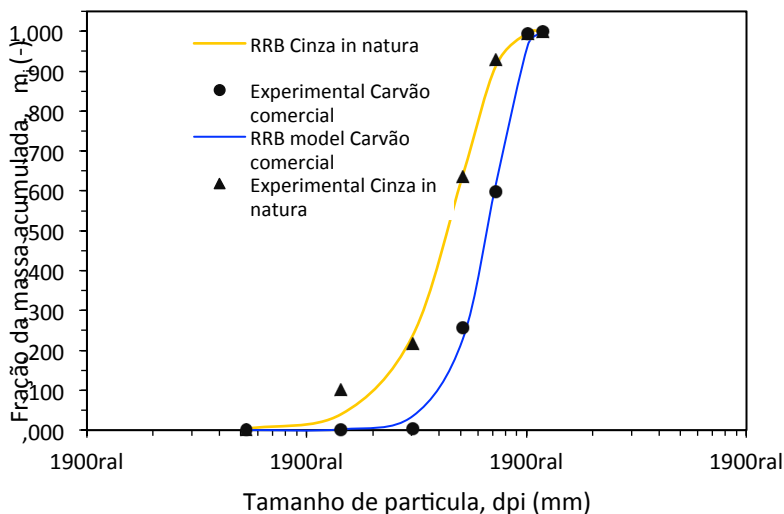
Figura 15. Distribuição granulométrica acumulada da cinza *in natura* e o carvão ativado comercial.



A caracterização do tamanho e forma das partículas é importante, pois essas características estão diretamente ligadas com a eficiência de filtragem. O comportamento fluidodinâmico, a eficiência de filtração e a eficácia da retrolavagem requerida nos filtros dependem de fatores como: diâmetro efetivo de partículas (dp_{10}), coeficiente de uniformidade das partículas, esfericidade, massa específica, porosidade da camada e a relação entre a espessura e o tamanho médio.

Os dados do gráfico foram ajustados ao modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB) mostrados na Figura 16, para assim poder calcular os parâmetros n e dp , do modelo.

Figura 16 – Curva de distribuição granulométrica da cinza *in natura* e o carvão comercial ajustadas ao modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB).



Os valores dos parâmetros obtidos com o modelo RRB para cada material são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros do modelo Rosin-Rammler-Bennet (RRB) para a cinza *in natura* e o carvão comercial.

Material	n	dp^* (mm)
Cinza <i>in natura</i>	2,526	0,508
Carvão comercial	3,775	0,733

Com as equações de ajuste foram calculados os diâmetros efetivos das partículas (dp_{10}) para cada caso, assim como o dp_{60} e o coeficiente de uniformidade (CU). Os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Dados de dp_{10} , dp_{60} e coeficiente de uniformidade da cinza *in natura* e o carvão comercial

Material	$dp_{10}(\text{mm})$	$dp_{60}(\text{mm})$	CU
Cinza	0,209	0,491	2,354
Carvão comercial	0,404	0,716	1,774

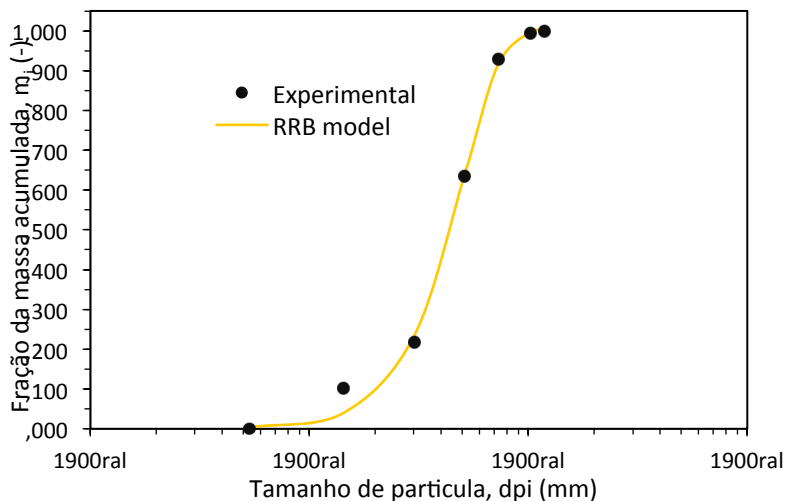
As partículas que podem atravessar o leito filtrante são da ordem de 1/10 a 1/12 do diâmetro efetivo (dp_{10}), ou seja, quanto menor for o diâmetro efetivo, melhor será a qualidade do efluente. No entanto, filtros com malha muito pequena podem apresentar entupimentos em curto tempo, aumentando excessivamente a necessidade de retrolavagem, o que representa uma grande desvantagem (ALVES; PEREIRA, 2010).

Em relação ao coeficiente de uniformidade, o carvão comercial apresenta um valor de 1,774, o que é menor que o valor apresentado pela cinza, 2,354. O coeficiente de uniformidade (CU) é uma propriedade importante na filtração, pois a penetração das impurezas ao longo do meio filtrante está intimamente relacionada a esse coeficiente. Quanto menor o valor de CU, mais uniforme será o material, mais profunda será a retenção das impurezas e maior será o caminho de filtração (DIOGO, 2010). O valor adequado para o coeficiente de uniformidade depende do tipo de filtração na qual vai ser utilizado o material. Coeficientes de uniformidade menor que 2 são aceitáveis para filtrações descendentes (DI BERNARDO, 2003; DIOGO, 2010).

Com o intuito de diminuir o coeficiente de uniformidade da cinza *in natura*, foram eliminados os particulados finos do material, que representam aproximadamente 8% do total. O material foi separado dos finos com uma peneira nº 140 (ASTM) com uma abertura de 0,106mm. A fração retida na peneira foi levada novamente para de distribuição granulométrica, com as mesmas peneiras utilizadas anteriormente. Os dados foram plotados numa curva de distribuição granulométrica

acumulada e ajustados ao modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB), como mostrado na Figura 17.

Figura 17. Curva de distribuição granulometrica da cinza *in natura* acima da peneira nº140 (ASTM) e ajuste ao modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB).



Os valores dos parâmetros obtidos para o material segundo o ajuste utilizado, assim como os diâmetros eficientes dp_{10} e dp_{60} , e o coeficiente de uniformidade, são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Parâmetros do modelo Rosin-Rammler-Bennet (RRB), dp_{10} , dp_{60} e coeficiente de uniformidade para a cinza 140.

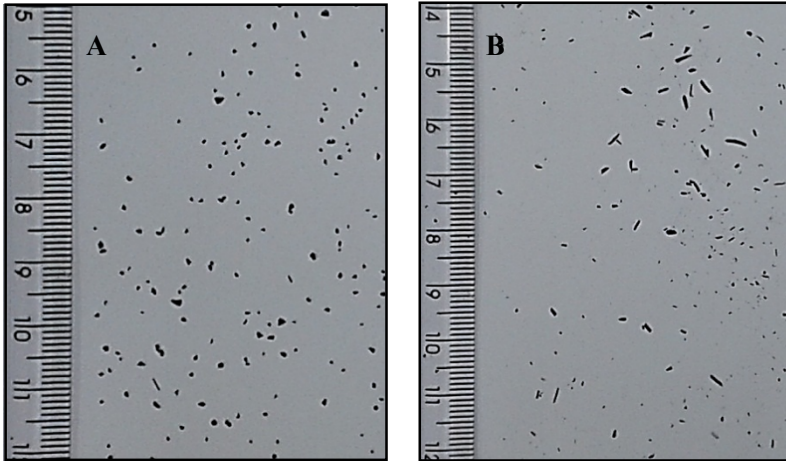
	n	dp^* (mm)	dp_{10} (mm)	dp_{60} (mm)	CU
Cinza 140	3,202	0,477	0,236	0,465	1,965

Após a eliminação dos finos da cinza o coeficiente de uniformidade diminuiu até 1,965, valor que se encontradentro dos limites recomendados para materiais utilizados em filtração descendente (DI BERNARDO, 2003; DIOGO, 2010).

Para a determinação da circularidade foram digitalizados em posição de repouso natural aproximadamente 350 partículascom o

auxílio de uma máquina fotográfica. As imagens foram transferidas para o *softwareImageJ*, no qual foram determinados os valores de circularidade. A Figura 18 mostra as imagens analisadas.

Figura 18. Imagens analisadas com o software ImageJ: A) Carvão comercial, B) Cinza *in natura*.



A análise da imagem do carvão comercial retornou valores de circularidade entre 0,313-1, com um valor médio de 0,979 ($\sigma=0,09$). Para a cinza *in natura*, a circularidade das partículas analisadas esteve entre 0,26-1, com um valor médio de 0,914 ($\sigma=0,18$). Isso indica que as partículas do carvão comercial apresentam uma circularidade maior com variações de tamanho menores do que a cinza *in natura*. Conhecer a forma e geometria dos grãos é importante quando se caracteriza um material, pois esses parâmetros exercem grande influência na perda de carga no meio filtrante limpo, na velocidade mínima de fluidificação² e no comportamento da expansão durante a lavagem. A utilização de partículas que possuam arestas finas e angulares permitem a formação de trajetórias tortuosas para o fluxo da água o que cria um maior percurso e possibilita uma maior retenção de sólidos suspensos. Quanto mais

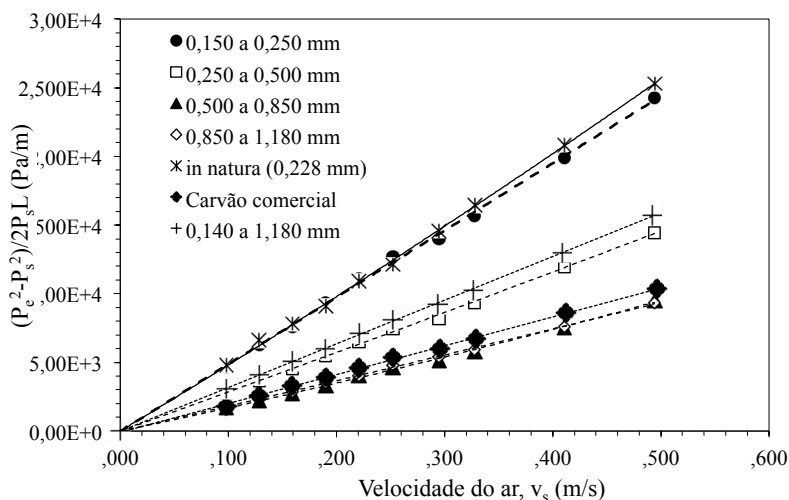
² Velocidade mínima para a qual o meio granular começa a expandir (DI BERNARDO, 2003).

irregular a forma das partículas, melhor será o desempenho durante a filtração (DI BERNARDO, 2003; DIOGO, 2010).

4.4 PERMEACÃO AO ESCOAMENTO DE AR

Os ensaios de permeação foram realizados com as amostras de cinzas previamente classificadas por peneiramento nas aberturas: 150 a 250 μm , 250 a 500 μm , 500 a 850 μm , 850 a 1180 μm , *in natura* e também com o carvão ativado. As curvas de perda de carga obtidas nos ensaios de permeação são mostradas na Figura 19. Os resultados mostram que as cinzas *in natura*, juntamente com as de menor tamanho (diâmetro médio=1,015mm) apresentam uma permeabilidade menor que o carvão comercial. No caso das cinzas classificadas por tamanho, a permeabilidade aumenta com o aumento do tamanho de partícula.

Figura 19. Curvas de permeação ao ar para as amostras de cinzas de casca de arroz e para o carvão comercial.



Os resultados também mostram que a cinza escolhida, após as análises de distribuição granulométrica, apresentou valores de permeação ao ar que se encontram na média de todos os materiais testados.

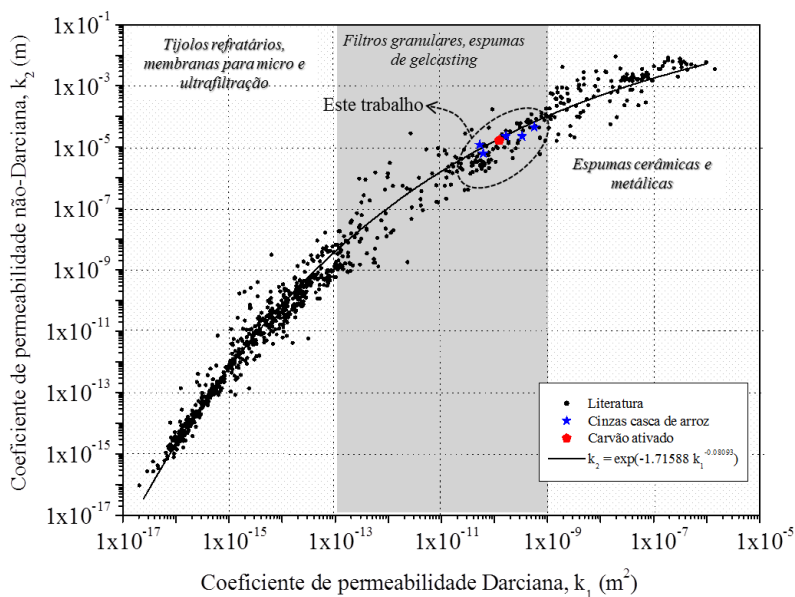
Os parâmetros de permeação e de porosidade do leito de cada amostra analisada são mostrados na Tabela 14. A porosidade do leito das amostras varia entre 0,38-0,47.

Tabela 14. Parâmetros de permeação e de porosidade obtidos nos ensaios com escoamento de ar.

Material	dp_{nominal} [mm]	$dp_{\text{médio}}$ [mm]	$\rho_{\text{sólido}}$ [kg/m ³]	$\rho_{\text{aparente leito}}$ [kg/m ³]	ϵ_{total} [-]	ϵ_{leito} [-]	k_1 [10 ⁻¹⁰ m ²]	k_2 [10 ⁻⁵ m]
Cinzas de arroz	150	200	2368	230	0,9	0,44	0,53	1,2
	250	375	2368	185	0,92	0,46	1,65	2,28
	500	675	2368	170	0,93	0,38	3,32	2,26
	850	1015	2368	132	0,94	0,47	5,64	4,51
Cinza in natura	228	228	2368	240	0,9	0,41	0,62	0,64
Carvão ativado		494	2012	601	0,7	0,39	1,24	1,65

Os coeficientes de permeabilidade k_1 e k_2 de cada amostra são mostrados no mapa de permeabilidade adaptado da literatura, conforme Figura 20 (INNOCENTINI, 2005). A inclusão dos dados do presente estudo no mapa apresentado por Innocentini et al. (2005) coloca as cinzas, independentemente do tamanho, e o carvão comercial, na região do gráfico (Figura 20), denominada pelos autores como “região de filtros granulares e espumas de gel casting”. Adicionalmente, percebe-se que os valores das constantes Darciana e não-Darciana aumentam com o tamanho de partícula das cinzas. Deste modo, as cinzas com tamanhos menores encontram-se um pouco mais abaixo que o carvão comercial e que as cinzas de tamanhos maiores. Os resultados se encontram dentro do esperado, já que a permeabilidade de um leito poroso depende das características do meio como a porosidade, o tamanho médio dos poros e a tortuosidade.

Figura 20. Mapa de permeabilidade com localização das amostras ensaiadas.

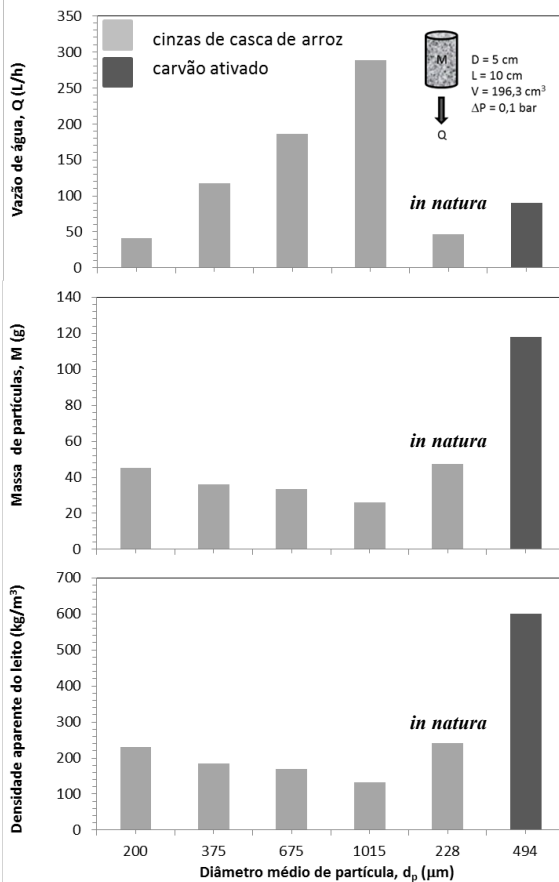


Os dados apresentados na Figura 20 são muito importantes pois mostram que os materiais podem ser classificados em grupos de acordo com o valor das constantes de permeabilidade e por conseguinte pela sua aplicabilidade. Conhecer as constantes de permeabilidade (k_1 e k_2) de um material, e ter a possibilidade de situar os resultados em um gráfico que classifica os materiais de acordo com essas constantes é fundamental na hora de decidir se o substrato selecionado cumpre com os requerimentos para a aplicação desejada. Antes de fazer qualquer tipo de impregnação, deve-se ter a ideia de como será a interação do material filtrante com o fluido. O conhecimento dessas constantes, e sua localização no gráfico na etapa de caracterização do material, permite a otimização/adequação da performance do material, mediante a modificação de alguns parâmetros macro e micro estruturais para que este tenha uma determinada aplicabilidade. Os valores das constantes k_1 e k_2 permitem a simulação de escoamento do material com qualquer tipo de fluido, o que apresenta uma grande vantagem.

4.5 SIMULAÇÃO DE ESCOAMENTO COM ÁGUA

Os resultados das simulações de escoamento de água em temperatura ambiente através de leitos de cinzas de casca de arroz e de carvão ativado foram calculadas com equação de Forchheimer e as constantes de permeabilidade obtidas anteriormente(Figura 21).

Figura 21. Resultados de simulação de escoamento de água por leitos fixos contendo diferentes frações de cinzas de casca de arroz e carvão ativado comercial.



O gráfico de vazão de água mostra que as partículas com diâmetro médio menor, apresentam uma vazão de água menor (Figura 21). O anterior é devido ao empacotamento de partículas, que gera uma queda de pressão. A cinza com diâmetro maior foi a que apresentou maior vazão devido a mais alta porosidade do leito e a queda de pressão, menor que os outros materiais. A massa de partículas do carvão ativado é quase três vezes maior que a da cinza *in natura*, quase triplicando em densidade.

4.6 TESTE DE LIXIVIAÇÃO DE PRATA

Com o intuito de verificar a concentração dos materiais impregnados, foi quantificado o teor de prata em cada uma das cinzas impregnadas. Do mesmo modo foi quantificada a prata presente no carvão ativado comercial e na suspensão de nanopartículas. Os resultados das digestões ácidas são apresentados na Tabela 15.

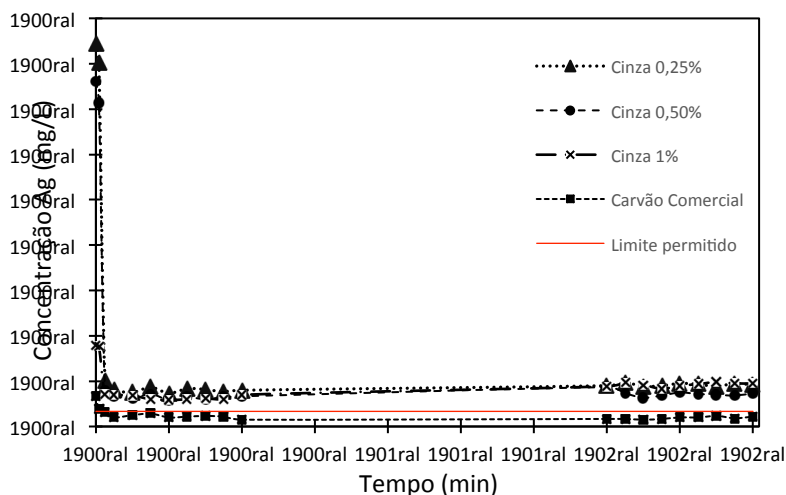
Tabela 15. Teor de prata na CCA e o carvão comercial

Material	Media(%W/W)	Desvio padrão
Cinza 0,25%	0,31	0,026
Cinza 0,50%	0,23	0,110
Cinza 1%	0,34	0,361
Carvão comercial	0,012	0,0005

A quantificação da prata depositada nas cinzas revela problemas na metodologia de deposição. A concentração de prata calculada mostra que ela não foi satisfatoriamente depositada. O alto valor do desvio padrão nas amostras de cinza 0,5% e 1%, evidenciam a alta dispersão dos resultados obtidos nas triplicatas. Em relação à quantificação do carvão comercial, o desvio padrão mostra a proximidade nos resultados, o que é consistente com uma metodologia de deposição mais adequada.

Com os quatro materiais foi simulado o processo de filtração no filtro construído previamente. A vazão de água que alimenta o filtro foi fixada em 4,4 L/h ($\pm 0,5$). A curva de lixiviação de prata dos materiais é mostrada na Figura 22.

Figura 22. Curva de lixiviação de prata para as cinzas impreganadas e o carvão comercial

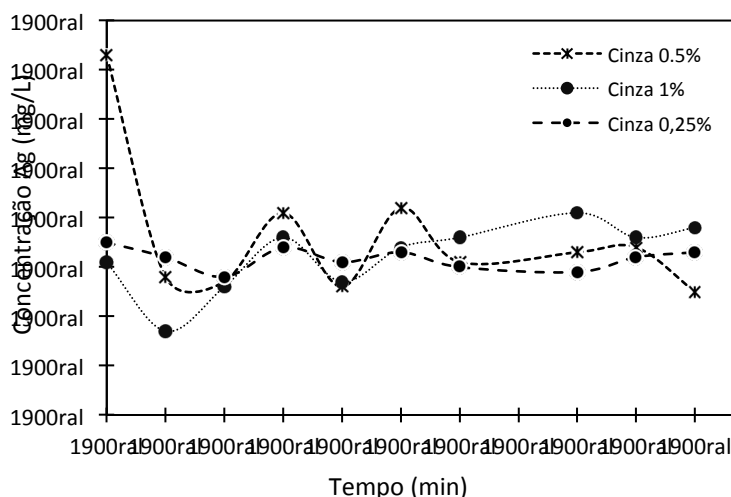


Os dados mostram que aproximadamente 15 minutos após o início da filtração, a quantidade de prata lixiviada foi estabilizada. Segundo Lv et al. a prata lixiviada nos primeiros 15 minutos pode ser devido a nanopartículas que foram absorvidas na superfície por forças não muito fortes, como as de Van der Waals. Essas nanopartículas podem ser facilmente lixiviadas pela força da passagem da água através da superfície do substrato (LV et al., 2009). Os resultados também mostram que todas as cinzas liberam quantidades de prata que superam o limite máximo permitido pela norma brasileira ABNT 16098, o que limita o uso do material comercialmente. Apenas o carvão comercial libera uma quantidade de prata menor que o limite permitido (ABNT, 2012).

A lixiviação de quantidades de prata constantes ao longo do teste, sugerem que a lixiviação está ligada com a força que exerce o fluido sobre a superfície do material. Para comprovar a hipótese

levantada durante os testes, foi feito um segundo teste de lixiviação com um $Q=8,8$ L/h ($\pm 0,5$), utilizando o mesmo material do teste descrito previamente. Os resultados dos testes são apresentados na Figura 23. Os teores de prata medidos na água são maiores que achados nos testes anteriores, onde a vazão era a metade que a utilizada aqui.

Figura 23. Curva de lixiviação de prata para as CCA impregandas $Q=8,8$ L/h ($\pm 0,5$).

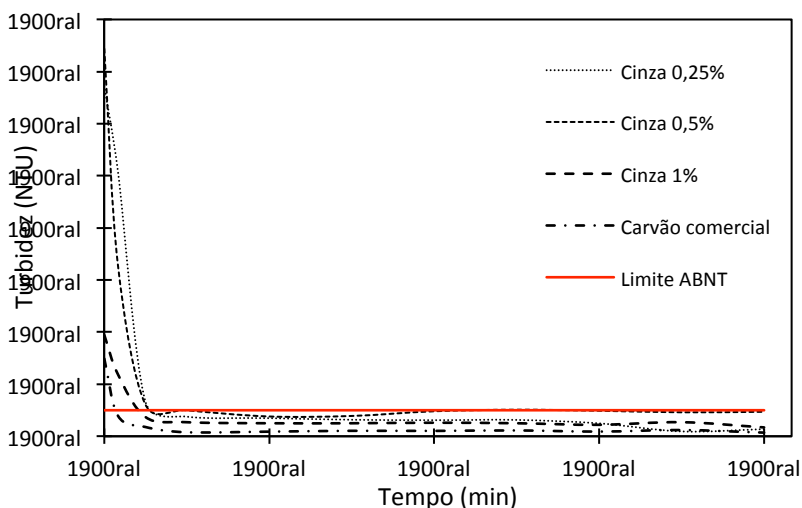


Os resultados obtidos parecem apoiar a hipótese sobre a vazão de água. Após aumentar o fluxo que passa pelo filtro a quantidade de prata liberada aumentou.

Turbidez

As nanopartículas de prata apresentam uma coloração marrom/amarelada, quando se encontram em suspensão aquosa em altas concentrações. Essa coloração, juntamente com possíveis partículas menores de cinza, podem aumentar os valores de turbidez na água e diminuir a qualidade da mesma. Desta forma, foi realizado o monitoramento na turbidez das amostras, no decorrer dos testes de lixiviação iniciais. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 24.

Figura 24. Dados de turbidez das amostras durante a prova de lixiviação de prata



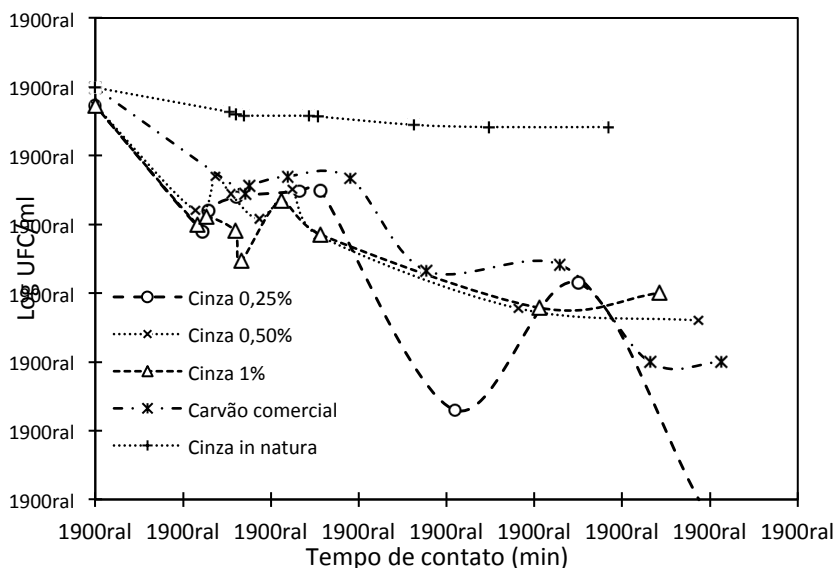
Os dados obtidos coincidem com o comportamento apresentado pela curva de lixiviação de prata. Os valores mais altos de turbidez das amostras ocorrem durante os primeiros minutos de filtração. O anterior não apresenta nenhuma desvantagem ao material, pois normalmente os fabricantes de filtros recomendam descartar os primeiros litros de água, antes do consumo. Após 30 minutos, todas as amostras apresentam valores abaixo do limite de 5 NTU, exigido pela norma brasileira ABNT NBR 16098, o que significa que eles não possuem uma quantidade significativa de sólidos suspensos que diminua a qualidade da água.

4.7 TESTES MICROBIOLÓGICOS

Os resultados obtidos nos testes microbiológicos mostram que as cinzas impregnadas tiveram efeito bactericida relativamente baixo (Figura 25). Os resultados não concordam com outros trabalhos reportados na literatura, que com concentrações similares de prata e

tempo de contato menores, obtém diminuições maiores, e até 100%. (ZHAO et.al.,2013). Os resultados podem ser devido à má distribuição de nanopartículas na superfície da cinza, assim como a aglomeração, o que diminui o efeito bactericida. Além disso, comprovou-se que a cinza apresenta uma alta hidrofobicidade, o que pode ter propiciado a formação de caminhos preferenciais no interior do filtro, impedindo o contato da água contaminada com todo o material disponível.

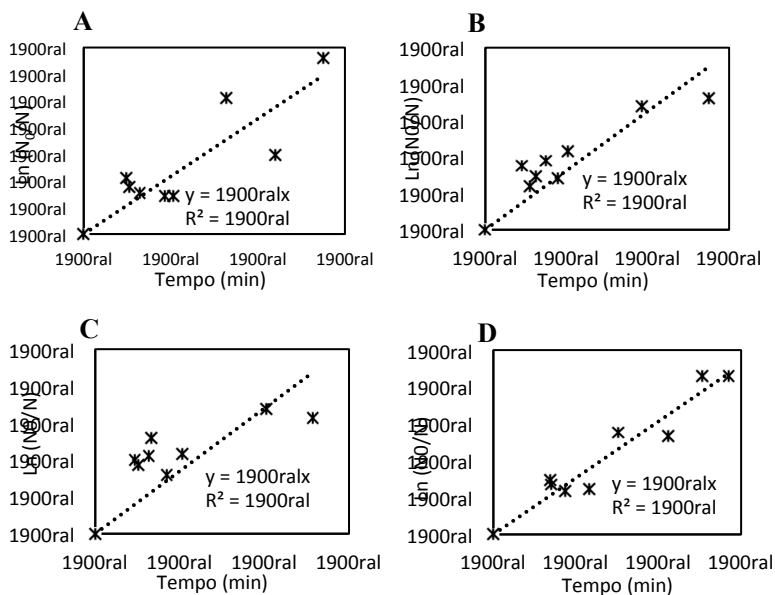
Figura 25. Curva da atividade bactericida dos materiais



Os resultados também mostram que o aumento no tempo de contato não teve muita incidência na redução microbiológica. O carvão comercial apresentou uma redução na contagem microbiológica similar com as das cinzas, mesmo não sendo especificado pelo fabricante para este uso e contendo menor teor de prata. A grande área superficial, a deposição mais homogênea da prata e o comportamento hidrofóbico reduzido podem ser fatores que ajudaram a potencializar o efeito da baixa concentração de prata no carvão comercial.

Os dados obtidos experimentalmente foram utilizados para avaliar modelos cinéticos do processo de desinfecção das nanopartículas de prata depositadas na CCA, com massa contida em um volume fixo em função do tempo. O modelo cinético de desinfecção utilizado foi o de Chick e o ajuste dos dados ao modelo encontra-se na Figura 26. Os valores das constantes para cada uma das concentrações de nanopartículas de prata obtidos com o modelo foram: $k_{0.25\%} = 0.8653 \text{ min}^{-1}$, $k_{0.5\%} = 0.651 \text{ min}^{-1}$, $k_{1\%} = 0.6796 \text{ min}^{-1}$ e $k_{\text{Carvão C}} = 0.6131 \text{ min}^{-1}$.

Figura 27. Dados de desinfecção no modelo de Chick. A) Cinza 0.25%; B) Cinza 0.5%; C) Cinza 1% e D) Carvão comercial.



Os dados que se ajustaram melhor ao modelo foram os do carvão ativado comercial com o que se obteve um $R^2 = 0,924$. Com as equações obtidas do modelo é possível calcular o tempo de desinfecção requerido para alcazar uma eficiência de remoção determinada. Com o modelo de Chick calculou-se o tempo mínimo para alcançar uma inativação de 99,99%, e os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Tempo mínimo de desinfecção para os materiais segundo o modelo cinetico de desinfecção de Chick.

Material	k (min⁻¹)	Tempo (min)
Cinza 0.25%	0,8653	1,60
Cinza 0.5%	0,651	2,13
Cinza 1%	0,6796	2,04
Carvão comercial	0,6131	2,26

Os resultados obtidos mostram que o tempo de desinfecção mínimo para uma inativação de 99,99% dos materiais, encontra-se entre 1,6 – 2,26 min, o que não concorda com o obtido na prática. O anterior significa que o modelo apresentado por Chick é muito simplificado para este caso e não permite fazer uma boa predição do tempo de desinfecção. Mesmo com uma correlação entre os dados experimentais da ordem de 0,9, como é o caso do carvão comercial, o valor do tempo dado pelo modelo é superestimado.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no trabalho mostraram que a cinza impregnada com nanopartículas de prata possui características típicas de um material utilizado para filtração de água. Testes de permeabilidade situam a cinza dentro de um conjunto de materiais com características típicas dos filtros granulares. Os resultados também mostram uma relação entre as características estruturais do material e a permeabilidade, oferecendo um parâmetro importante na hora de tomar decisões a respeito da sua aplicabilidade e desempenho.

As micrografias confirmaram a deposição das nanopartículas no material. Além disso, a cinza impregnada apresentou uma estrutura porosa com área superficial que alcança valores de $260,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Estas características favoreceram o efeito bactericida do material permitindo reduções microbiológicas de até 4log, o que representou uma porcentagem de inativação de bactérias (*E.coli*) de 99,99%.

Em relação às propriedades da cinza como material filtrante foi encontrado que com uma redução na quantidade de particulados finos, o coeficiente de uniformidade do material atingiu um valor de 1,9, típico para filtros de água descendentes. Este valor garante uma uniformidade no material, uma profunda retenção de impurezas e um caminho de filtração adequado para este tipo de filtração. As variações de tamanho encontradas e forma típicas da cinza representam uma vantagem para o material, pois permitem a formação de trajetórias tortuosas para o fluxo de água, criando um percurso maior que favorece o contato do material com o líquido.

Os testes de lixiviação de prata mostraram que a quantidade de prata que libera o material está diretamente relacionado com o fluxo de água que passa através do filtro. Quanto maior é a vazão de água, maior a prata lixiviada. Durante os testes a quantidade de prata lixiviada pela água, superou os limites permitidos pela legislação brasileira, mas os resultados obtidos sugerem que diminuindo a vazão de água podem se obter concentrações de prata aceitas na legislação. Vazões pequenas de água se obtém com filtros por gravidade, um tipo de filtro comum e de

fácil manipulação, amplamente usado para tratar água no ponto de consumo.

A cinza também apresentou um comportamento hidrofóbico após a impregnação com prata. Este comportamento pode representar um obstáculo na filtração devido à possível criação de caminhos preferenciais, diminuindo o tempo de contato e o efeito bactericida. Por outro lado, evidenciou-se que o aumento da hidrofobicidade está diretamente relacionado com a quantidade de prata depositada, em que concentrações menores de prata no material diminuiriam o comportamento hidrofóbico deste. Além disso, outras possíveis aplicações surgem para a cinza, já que materiais hidrofóbicos são amplamente usados na filtração de gases ou compostos orgânicos, o que apresenta uma vantagem de uma característica inexplorada.

As simulações de escoamento do material com água, obtidas com a equação de Forchheimer, mostraram que a granulometria está diretamente relacionada com a vazão do filtro. O valor de vazão obtido com o carvão comercial é um pouco baixo se comparado com algumas granulometrias de cinzas, mas os resultados também mostram que com uma distribuição granulometria maior, a vazão pode ser diminuída, chegando a valores perto do filtro comercial.

Como conclusão geral se tem que a cinza de casca de arroz impregnada com nanopartículas de prata apresenta um alto potencial para utilização em filtros de água. A cinza com partículas entre 0,140-1,180 mm e impregnadas com 0,5% (w/w) de nanopartículas de prata, apresentou características adequadas como material filtrante, entre elas a área superficial, o coeficiente de uniformidade, a permeabilidade e ação bactericida. Parâmetros como a concentração de prata na água após a filtração podem ser diminuídos com a diminuição da vazão para estarem dentro da legislação.

6 BIBLIOGRAFIA

- AGRAWAL, V., BHALWAR, R. (2009). Household water purification: Low-cost interventions. *Medical Journal Armed Forces India*, 65(2), 260-263.
- ALECAR SANTANA, R. (2010). Controle de qualidade da água para consumo humano. Marceió: V CONNEPI.
- ALVES, J., PEREIRA, A. (2010). Diametro efetivo e coeficiente de uniformidade de areia utilizada em filtros empregados no sistema de irrigação. *Enciclopedia Biosfera*, 6, 1-8.
- ASTM E 2149-01. (2001). Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions.
- BHATNAGAR, A., SILLANPÄÄ, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chemical Engineering Journal*, 157, 277-296.
- CENTRE FOR AFFORDABLE WATER AND SANITATION TECHNOLOGY. (2009). Biosand Filter Manual: Desing, construction, instalation, operation and maintenance. *Biosand Manual filter*.
- CILAS. (2014). *CILAS*. Fonte: Choosing the most Suitable Shape Parameter in Morphological Analysis: <http://www.cilas.com/>
- DAL LAGO, V., FRANÇA DE OLIVEIRA, L., ALMEIDA GONÇALVES, K., KOBARG, J., BORBA CARDOSO, M. (2011). Size-selective silver nanoparticles: future of biomedical devices with enhanced bactericidal properties. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 12267–12273.
- DANIEL, L. A. (2001). *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*. São Carlos: PROSAB.

- DI BERNARDO, L. (2003). *Tratamento de água para abastecimento por filtração direta*. São Carlos, SP: ABES.
- DIES, R. (2003). Development of a ceramic water filter for Nepal. *STUDY FOR A MASTER OF ENGINEERING IN CIVIL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING*.
- DIOGO, L. (2010). Sistema de potabilização da água. Maputo: Universidade Eduardo Mondlane.
- EPA. (2001). *Parameters of water quality*. Wexford: Johnstown Castle.
- FENG, Q., WU, J., CHEN, G., CUI, F., KIM, T., KIM, J. (2000). A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal Biomed Mater*, 52, 662-668.
- FOO, K., HAMEED, B. (2009). Utilization of rice husk ash as novel absorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152, 39-47.
- GANVIR, V., KALYAN, D. (2011). Removal of fluoride from drinking water using aluminum hydroxide coated rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1287-1294.
- INNOCENTINI, M. D., SEPULVEDA, P., SALVINI, V. R., PANDOLFELLI, V. C. (1998). Permeability and Structure of Cellular Ceramics: A Comparison between Two Preparation Techniques. *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 3349-3352.
- INNOCENTINI, M., SEPULVEDA, P., ORTEGA, F. (2005). *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
- IOANNIDOU, O., ZABANIOTOU, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1966–2005.

- JAMBHEKAR, V. (2011). Forchheimer porous-media Flow Models - Numerical investigation and comparison with experimental data. *Master's Thesis*. Universität Stuttgart - Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung.
- JIS. (2000). Test for antimicrobial and efficacy . Tokyo , Japão.
- KIM, J., VAN DER BRUGGEN, B. (2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution*, 158, 2335-2349.
- KIM, M., YOON, S., CHOI, E., GIL, B. (2008). Comparison of the adsorbent performance between rice hull ash and rice hull silica gel according to their structural differences. *LWT*, 41, 701–706.
- LANKOFF, A., SANDBERG, W., WEGIEREK-CIUK, A., LISOWSKA, H., REFSNES, M., SARTOWSKA, B., KRUSZEWSKI, M. (2012). The effect of agglomeration state of silver and titanium dioxide nanoparticles on cellular response of HepG2, A549 and THP-1 cells. *Toxicology Letters*, 208, 197–213.
- LARIMER, C., OSTROWSKI, N., SPEAKMAN, J., NETTLESHIP, I. (2010). The segregation of silver nanoparticles in low-cost ceramic water filters. *Materials Characterization*, 408-412.
- LI, Q., MAHENDRA, S., LYON, D., BRUNET, L., LIGA, M., LI, D., ALVAREZ, P. (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research*, 42, 4591-4602.
- Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D., Brunet, L., Liga, M., Li, D., Alvarez, P. (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research*, 4591-4602.

- LIGA, M., BRYANT, E., COLVIN, V., LI, Q. (2011). Virus Inactivation by silver doped titanium dioxide nanoparticles for drinking water treatment. *Water Research*, 45, 535-544.
- LV, Y., LIU, H., WANG, Z., LIU, S., HAO, L., SANG, Y. BOUGHTONE, R. (2009). Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. *Journal of Membrane Science*, 331, 50–56.
- MALISZEWSKA, I., SADOWSKI, Z. (2009). SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL activity of silver nanoparticles. *2nd National Conference on Nanotechnology*.146. IOP Publishing Ltd.
- MANIQUE, M., FACCIN, C., ONOREVOLI, B., BENVENUTTI, E., CARAMÃO, E. (2012). Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*, 92, 56-61.
- MARTINEZ ANGEL, J., PINEDA VASQUEZ, T., JUNKES, J., HOTZA, D. (2009). Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. *Quimica Nova*, 32(5), 1110-1114.
- MWABI, J., ADEYEMO, F., MAHLANGU, T., MAMBA, B., BROUCKAERT, B., SWATZ, C., MOMBA, M. (2011). Household water treatment systems: A solution to the production of safe drinking water by the low-income communities of Southern Africa. *Physics and Chemistry of the Earth*, 36, 1120-1128.
- NAGARAJAN, B., JAIPRAKASHNARAIN, G. (2009). Design and application of nano silver based POU appliances for disinfection of drinking water. *Indian Journal of Science and Technology*, 5-8.
- NIELD, D., BEJAN, A. (2006). *Convection in porous media* (3 ed.). Springer.

- PAL, S., TAK, Y., SONG, M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(6), 1712–1720.
- PINEDA-VÁSQUEZ, T. G., TABORDA, M., SOARES, C., HOTZA, D. (2014). Influência de parâmetros de processo na obtenção de sílica a partir de cinza de casca de arroz pela ação de *Fusarium oxysporum*. *Química Nova*, XY, 1-5.
- PIWOŃSKI, I., KADZIOŁA, K., KISIELEWSKA, A., SOLIWODA, K., WOLSZCZAK, M., LISOWSKA, K., FELCZAK, A. (2011). The effect of the deposition parameters on size, distribution and antimicrobial properties of photoinduced silver nanoparticles on titania coatings. *Applied Surface Science*, 257, 7076–7082.
- PORTES, F. (2010). Estudo para validação de modelo gás-sólido em separação ciclônica de sais de iodo na indústria química. Florianópolis: UFSC.
- QIN, Y., JI, X., JING, J., LIU, H., WU, H., YANG, W. (2010). Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 372, 172-176.
- QUANG, D., SARAWADEA, P., HILONGAA, A., KIM, J.-K., CHAI, Y., KIM, S., KIM, H. (2011). Preparation of silver nanoparticle containing silica micro beads and investigation of their antibacterial activity. *Applied Surface Science*, 257, 6963–6970.
- RAI, M., YADAV, A., GADE, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27, 76-83.
- SHARMA, V. K., YNGARD, R. A., LIN, Y. (2009). Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 83-96.

- SHASHIKALA, V., SIVA KUMAR, V., PADMASRI, A., DAVID RAJU, B., VENKATA MOHAN, B., NAGESWARA SARMA, P., RAMA RAO, K. (2007). Advantages of nano-silver-carbon covered alumina catalyst prepared by electro-chemical method for drinking water purification. *Journal of Molecular Catalysis*, 268, 95-100.
- SIQUEIRA, E., YOSHIDA, I., PARDINI, L., SCHIAVON, M. (2009). Preparation and characterization of ceramic composites derived from rice husk ash and polysiloxane. *Ceramics International*, 35, 213–220.
- SRIVASTAVA, V., MALL, I., MISHRA, I. (2006). Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials B*, 134, 257–267.
- SUNDARAM, S., MEHER, K., KAPUR, P. (2002). *India Patente N° 187147*.
- VAN HALEM, D. (NOV DE 2006). Ceramic silver impregnated pot filters for household drinking water treatment in developing countries.
- VAN HALEM, D., VAN DER LAAN, H., HEIJMAN, S., VAN DIJK, J., AMY, G. (2009). Assessing the sustainability of the silver-impregnated ceramic pot filter for low-cost household drinking water treatment. *Physics and chemistry of the Earth*, 34, 36-42.
- VLAEV, L., PETKOV, P., DIMITROV, A., GENIEVA, S. (2011). Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 957-964.
- WAGNER, J., TSHIKHUDO, T., KOHLER, J. (2008). Microfluidic generation of metal nanoparticles by borohydride reduction. *Chemical Engineering Journal*, S104–S109.

- WANGA, D., MCLAUGHLIN , E., PFEFF, R., LIN, Y. (2012). Adsorption of oils from pure liquid and oil–water emulsion on hydrophobic silica aerogels. *Separation and Purification Technology*, 99, 28-35.
- WHO. (2013). *Household water treatment and safe storage*. World Health Organization. Acesso em 15 de Marzo de 2014, disponível em How to measure chlorine residual in water: http://www.who.int/water_sanitation_health/hygiene/envsan/chlorineresid.pdf
- ZAMAN, E., JALALI, P. (2010). On hydraulic permeability of random packs of monodisperse spheres: Direct flow simulations versus correlations. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 389, 205-214.